

淡江大學化學工程與材料工程學系碩士班

碩士論文

指導教授：張朝欽 博士

以主鏈帶硫醇之聚氨基甲酸酯製備奈米金奈米複合材料及  
其性質分析

**Preparation and Characterization of Gold Nanocomposite  
by Polyurethane Containing Thiol Groups on the Chain Side**

研究生：姚國鋈 撰

中華民國 97 年 6 月

## 誌謝

就要畢業了，就要離開生活了六年的淡江了，就要離開有許多回憶的淡江了，畢業前要謝謝淡江，淡江給我這樣的環境讓我在此成長。

還要感謝淡江的所有老師，特別是我的指導教授張朝欽老師，老師不只對學生的學業投以關注，也關心學生的生活及教導應該有的做事態度，而且常常談到未來出社會找工作這方面的問題，真的很謝謝老師。

能夠畢業還要謝謝誌民、志剛、喜美、旭賢、小傑、邱大、俊良、崇學、阿貴、仲慶、大伯、小愛、大叔、昌立、小寶、家駒、伊翎、阿建各位學長們的幫忙，讓我在這碩士班的兩年裡學習到很多東西，除了學一些做研究的小撇步之外還有一些新事物，例如：耳機、音樂(my life)、攝影、易學、電腦、三國.....等。

還有一起打拼的同學育材、一翔、志維、冠中、致遠、小戴、杜姊、徐為宸、古訓銀和其他實驗室的同學小嫻、順賢、池昆霖、曾坤鎮，還有大學同學表哥、胖子溫、小菜、老大、畜牲，還有許多學弟、妹，最後要感謝我的爸爸、媽媽、姊姊。謝謝我身邊的所有人陪我走過這兩年，謝謝所有陪我走過影響我往後人生很深的這兩年，如果沒有你們我不知道我是否可以走過這段路，謝謝，謝謝你們。

**論文名稱：**以主鏈帶硫醇之聚氨基甲酸酯製備奈米金奈米複合材料及其性質  
分析

頁數：75

**關鍵詞：**奈米金；含硫醇側鏈之聚氨基甲酸酯；高分子-奈米金奈米複合材料

**校系（所）組別：**淡江大學化學工程與材料工程學系 碩士班

**畢業時間及提要別：**96 學年度第 2 學期碩士學位論文提要

**研究生：**姚國鏞

**指導教授：**張朝欽 博士

**論文提要內容：**

本研究使用兩種不同的鏈延長劑(二胺類 diamino 和二醇類 diol)製作聚氨基甲酸酯，分別為 PUa 及 PUo。經由 FT-IR 和 NMR 檢測確定合成之聚氨基甲酸酯含有正確的官能基。然後以此兩種含有硫醇官能基之聚氨基甲酸酯作為化學還原法的保護劑製作聚氨基甲酸酯-奈米金奈米複合材料。合成之複合材料其中包含奈米金顆粒，且藉由場放射掃描式電子顯微鏡 (SEM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、紫外線-可見光光譜儀 (UV-Vis)、熱重量分析儀 (TGA)、微差掃描熱卡計 (DSC)、動態機械分析儀 (DMA)、萬能拉力試驗機分析奈米金顆粒大小和奈米金顆粒對微結構的影響。UV-Vis、SEM 和 TEM 的結果顯示奈米金顆粒良好的分散於基材之中，並且沒有嚴重的聚集現象。因此，本研究製作含硫醇的聚氨基甲酸酯可以防止奈米金顆粒聚集，亦可增進奈米金與基材聚氨基甲酸酯的混合。

之後我們藉由 TGA、DSC、DMA 和萬能拉力試驗機分析此複合材料之熱和機械性質。由 TGA、DSC 和 DMA 分析的熱性質結果可發現，加入奈米金之後熱裂解溫度下降約 10 °C，玻璃轉移溫度下降約 3 °C。而機械性質分析得到應力-應變圖可發現一個特殊的現象，即複合材料僅需更少的力量就可以拉伸達到相同的長度(相較於純 PU)，此現象意味奈米金於聚氨基甲酸酯中扮演塑化劑的角色更甚於交聯劑。

**Title of Thesis:**

Total pages:75

Preparation and Characterization of Gold Nanocomposites by Polyurethanes  
Containing Thiol Groups on the Chain Side

**Keywords:** gold nanoparticles ; polyurethane ; polymer-nanogold nanocomposites

**Name of Institute:** Department of Chemical and Materials Engineering, Tamkang  
University

**Graduate date:** June, 2008

**Degree conferred:** Master

**Name of student:** Chung-Hsueh Chang

**Advisor :** Dr. Chao-Chin Chang

姚國鏞

張朝欽

**Abstract :**

In this research, two different (diol and diamine) chain extenders containing a thiol group were used to prepare polyurethanes (PUa and PUo) respectively. FT-IR and NMR results indicate the correct formation of the polyurethanes. Then, the two prepared polyurethanes containing thiol groups on the chain side acted as protectors to synthesize gold nanoparticles (GNPs) by the chemical reduced method, and polyurethane-nanogold nanocomposites were formed. The sizes of the prepared GNPs and the effects of the GNPs contents on the microstructure and properties of the nanocomposite were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmittance electron microscopy (TEM), UV-Vis spectrometer (UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) , and universal testing machine. UV-Vis, SEM, and TEM results show that GNPs are dispersed well in the prepared nanocomposites and no large-scale aggregation occurs. Thus the prepared polyurethanes containing thiol groups on the chain side can avoid the aggregation of GNPs and improve the amount of GNPs in the PU matrix. The investigation on thermal properties of nanocomposites by TGA , DSC and DMA , which results and shows degradation temperature reduced

10 °C and glassy transition temperature reduced 3 °C. The results of stress-strain behavior shows a special phenomenon , that is we could use less force to achieve the same elongation. It means that nanogold played a plastic agent more than crosslink agent.



## 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII

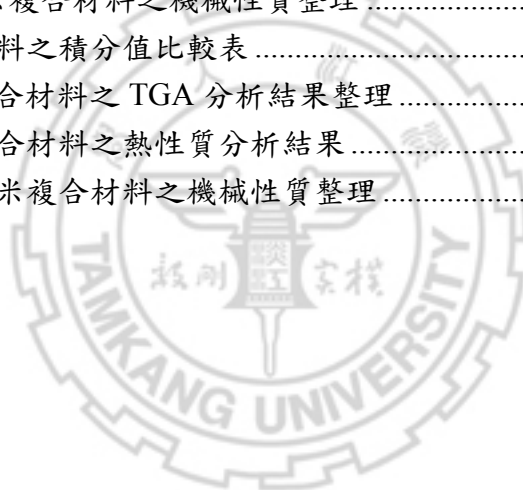
目錄：

第一章 序論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 聚胺基甲酸酯的結構與性質.....	1
1-3 奈米金簡介.....	4
1-4 實驗目的與方法.....	6
第二章 文獻回顧.....	7
2-1 聚胺基甲酸酯.....	7
2-2 奈米金.....	13
2-3 奈米複合材料.....	15
第三章 實驗部份.....	19
3-1 實驗藥品.....	19
3-2 實驗步驟.....	21
3-2-1 製備聚胺基甲酸酯.....	22
3-2-2 製備 PU 奈米複合材料.....	24
3-3 實驗儀器.....	26
3-3-1 分析結構使用儀器.....	26
3-3-2 性質檢測使用儀器.....	28
第四章 實驗結果與分析.....	30
4-1 聚胺基甲酸酯.....	30
4-1-1 FT-IR 分析.....	30
4-1-2 NMR 分析.....	33
4-1-3 TGA 分析.....	35
4-1-4 DSC 分析.....	37
4-1-5 DMA 分析.....	38
4-1-6 應力-應變分析.....	40

4-2 聚胺基甲酸酯複合材料 (PUa 系列).....	41
4-2-1 FT-IR 分析 .....	41
4-2-2 UV-Vis 分析 .....	42
4-2-3 SEM 分析 .....	43
4-2-4 TEM 分析 .....	45
4-2-5 NMR 分析 .....	46
4-2-6 TGA 分析 .....	47
4-2-7 DSC 分析 .....	48
4-2-8 DMA 分析 .....	49
4-2-9 應力-應變分析 .....	51
4-3 聚胺基甲酸酯複合材料 (PUo 系列) .....	52
4-3-1 FT-IR 分析 .....	52
4-3-2 UV-Vis 分析 .....	53
4-3-3 SEM 分析 .....	54
4-3-4 TEM 分析 .....	56
4-3-5 NMR 分析 .....	57
4-3-6 TGA 分析 .....	58
4-3-7 DSC 分析 .....	59
4-3-8 DMA 分析 .....	60
4-3-9 應力-應變分析 .....	62
第五章 結論 .....	63
參考文獻 .....	64
附錄 .....	68

表目錄：

表 1-1 物理方法和化學方法將顆粒奈米化之整理 .....	5
表 3-1 合成 PUa 及 PUo 之配方表 .....	25
表 3-2 合成 PU 奈米複合材料之配方表 .....	25
表 4-1 PUa 和 PUo 吸收位置與官能基整理 .....	32
表 4-2 PUa 之 NMR 分析整理 .....	33
表 4-3 PUo 之 NMR 分析整理 .....	35
表 4-4 PUa 與 PUo 之 TGA 分析結果整理 .....	37
表 4-5 PUa 與 PUo 之熱性質分析結果 .....	37
表 4-6 PUa 複合材料之積分值比較表 .....	46
表 4-7 PUa 及其複合材料之 TGA 分析結果整理 .....	48
表 4-8 PUa 及其複合材料之熱性質分析結果 .....	48
表 4-9 PUa 及其奈米複合材料之機械性質整理 .....	51
表 4-10 PUo 複合材料之積分值比較表 .....	57
表 4-11 PUo 及其複合材料之 TGA 分析結果整理 .....	59
表 4-12 PUo 及其複合材料之熱性質分析結果 .....	59
表 4-13 PUo 及其奈米複合材料之機械性質整理 .....	62





圖目錄：

圖 1-1 不同鏈延長劑製作之 PU 結構圖 .....	2
圖 1-2 一步驟反應法製作 PU 之程序 .....	3
圖 1-3 二步驟反應法製作 PU 之程序 .....	3
圖 1-4 已包覆之奈米金為鏈延長劑製作 PU 之結構 .....	6
圖 2-1 不同軟、硬鏈段對 PU 性質之影響 .....	11
圖 2-2 不含側鏈 PU 及含側鏈 PU 之 DSC 分析圖 .....	12
圖 2-3 檸檬酸鈉將金鹽還原成奈米金的反應機制 .....	13
圖 2-4 兩相法製備奈米金的反應機制 .....	13
圖 2-5 羥基穩定劑包覆奈米金之反應機制 .....	14
圖 2-6 金屬鹽類透過聚合物之保護過程 .....	15
圖 2-7 CuMP 與 PU 鍵結之結構 .....	15
圖 2-8 不同 Cu 含量之一次微分熱重分析圖 .....	16
圖 2-9 不同 Cu 含量之應力-應變圖 .....	16
圖 2-10 合成聚對甲基苯乙烯-奈米金複合材料之程序 .....	17
圖 2-11 純 PMS、PMS 摻混金、PMS 鍵結金三者的熱重分析圖 .....	17
圖 3-1 總實驗流程 .....	21
圖 3-2 合成 PUa、PUo 之實驗步驟 .....	23
圖 3-3 PUa 及 PUo 之分子結構圖 .....	23
圖 3-4 合成 PU 奈米複合材料之實驗步驟 .....	24
圖 4-1 TA1B、PUa 與 PUo 之 FT-IR 圖 .....	30
圖 4-2 PUa 和 PUo 所含官能基之分類 .....	31
圖 4-3 TA1B、PUa 與 PUo 的 FT-IR 差異比較 .....	31
圖 4-4 PUa 之 NMR 圖 .....	34
圖 4-5 PUo 之 NMR 圖 .....	34
圖 4-6 PUa 與 PUo 之熱重分析圖 .....	36
圖 4-7 PUa 與 PUo 一次微分熱重分析圖 .....	36
圖 4-8 PUa 與 PUo 之儲存模數對溫度的變化圖 .....	38
圖 4-9 PUa 與 PUo 之損失模數對溫度的變化圖 .....	39
圖 4-10 PUa 與 PUo 之損失因子對溫度的變化圖 .....	39
圖 4-11 PUa 與 PUo 之應力-應變圖 .....	40
圖 4-12 PUa 及其複合材料之 FT-IR .....	41
圖 4-13 PUa 及其奈米複合材料之 UV-Vis .....	42
圖 4-14 PUaAu1 之 SEM 圖 .....	43
圖 4-15 PUaAu2 之 SEM 圖 .....	44
圖 4-16 PUaAu3 之 SEM 圖 .....	44

圖 4-17 PUaAu1 之 TEM.....	45
圖 4-18 PUaAu2 之 TEM.....	45
圖 4-19 PUaAu3 之 TEM.....	46
圖 4-20 PUa 及其複合材料之熱重分析圖 .....	47
圖 4-21 PUa 及其複合材料之一次微分熱重分析圖 .....	47
圖 4-22 PUa 及其複合材料之儲存模數 .....	49
圖 4-23 PUa 及其複合材料之損失模數 .....	49
圖 4-24 PUa 及其複合材料之損失因子 .....	50
圖 4-25 PUa 及其複合材料之應力-應變圖 .....	51
圖 4-26 PUo 及其複合材料之 FT-IR .....	52
圖 4-27 PUo 及其複合材料之 UV-Vis.....	53
圖 4-28 PUoAu1 之 SEM 圖 .....	54
圖 4-29 PUoAu2 之 SEM 圖 .....	55
圖 4-30 PUoAu3 之 SEM 圖 .....	55
圖 4-31 PUoAu1 之 TEM.....	56
圖 4-32 PUoAu2 之 TEM.....	56
圖 4-33 PUoAu3 之 TEM.....	57
圖 4-34 PUo 及其複合材料之熱重分析圖 .....	58
圖 4-35 PUo 及其複合材料之一次微分熱重分析圖 .....	58
圖 4-36 PUo 及其複合材料之儲存模數 .....	60
圖 4-37 PUo 及其複合材料之損失模數 .....	60
圖 4-38 PUo 及其複合材料之損失因子 .....	61
圖 4-39 PUo 及其奈米複合材料之應力-應變圖 .....	62

# 第一章 序論

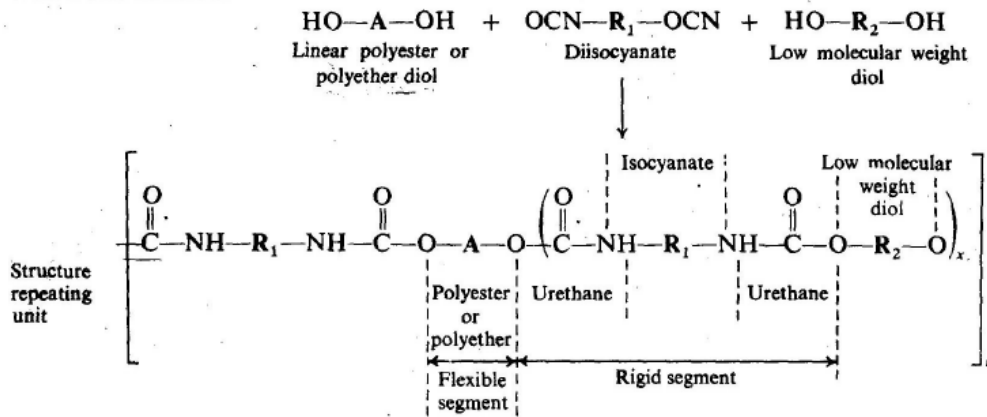
## 1-1 前言

一般區分物質屬於哪種材料可以分成金屬材料、高分子材料、陶瓷材料、複合材料，各材料有各自的優點和缺點，其中複合材料因為可以結合不同材料的優點，所以逐漸成為研究開發的主流。但高分子-金屬複合材料性質取決於兩相間的相容性，這使得金屬填充材的選擇性與複合材料的開發性受到了限制。但到了1980年間 Roy 及 Komanrneni 等人提出奈米複合材料(nanocomposites)的概念，使得複合材料技術往前跨了一步。藉由奈米技術可在奈米尺寸上控制材料結構，使填充物達奈米級分散並與基材形成鍵結，提高了兩相間的相容性，除此之外由於填充物與基材間有效接觸面積遠大於微米尺寸的傳統複合材料，所以僅需微量的添加物即可大幅提升複合材料的性質，相對於傳統複合材料往往需添加 30~40 wt%以上填充物才能改善材料性質而言，奈米複合材料更具應用潛力，快速成為新的研究主流。

## 1-2 聚胺基甲酸酯的結構與性質

聚胺基甲酸酯(polyurethane)簡稱 PU。最早合成 PU 需要用具有兩個異氰酸鹽基(-NCO)和兩個羥基(-OH)的單體進行加成聚合反應，日後發現使用兩不同鏈長的羥基混合物製作的 PU 會有不同的性質，於是有許多關於不同鏈長對性質的研究發表出來，漸漸的演變成現在合成 PU 使用二異氰酸鹽(diisocyanate)、聚多元醇(polyol)、二胺或二醇的鏈延長劑(chain extender)此三種單體為反應物的合成方式，其結構如圖 1-1 所示。

Diol chain extension



or  
Diamine chain extension

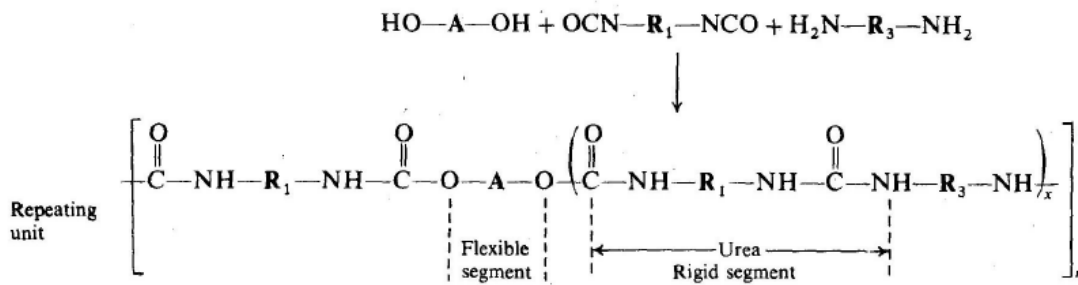


圖 1-1 不同鏈延長劑製作之 PU 結構圖

聚胺基甲酸酯本身具有良好的彈性、耐候性、抗藥性，還可藉由調整單體種類或比例來改善聚胺基甲酸酯的性質，例如使用不同軟鏈段(soft segment, SS)可調整耐磨損性、延展性、柔軟性、屈曲性、抗藥性、耐候性等性質；不同的硬鏈段(hard segment, HS)可以調整機械性質及硬度，因此聚胺基甲酸酯可以應用於許多產業[1-5]。

聚胺基甲酸酯的合成方法可分為下列兩種：一步驟反應法(one shot reaction)與兩步驟合成法(two steps polymerization)。一步驟反應法是將聚多元醇、鏈延長劑、二異氰酸鹽三種單體同時放入反應器中進行反應，反應中異氰酸鹽可隨機和聚多元醇或鏈延長劑進行反應，反應後得到聚胺基甲酸酯，如圖 1-2。而兩步驟合成法是先將二異氰酸鹽與聚多元醇反應生成預聚物，依照末端官能基當量計算，使異氰酸鹽(NCO)官能基不會全部反應消耗，再加入鏈延長劑和剩餘的異氰酸鹽官能基反應，反應後得到聚胺基甲酸酯，如圖 1-3。一步驟反應法得到的聚

胺基甲酸酯分子量分佈比較寬廣，且硬鏈段分佈較為分散，使成品抗張力較強。二步驟合成法得到的聚胺基甲酸酯分子量分布比較狹窄，且硬鏈段分佈集中，所以微相分離現象較明顯。

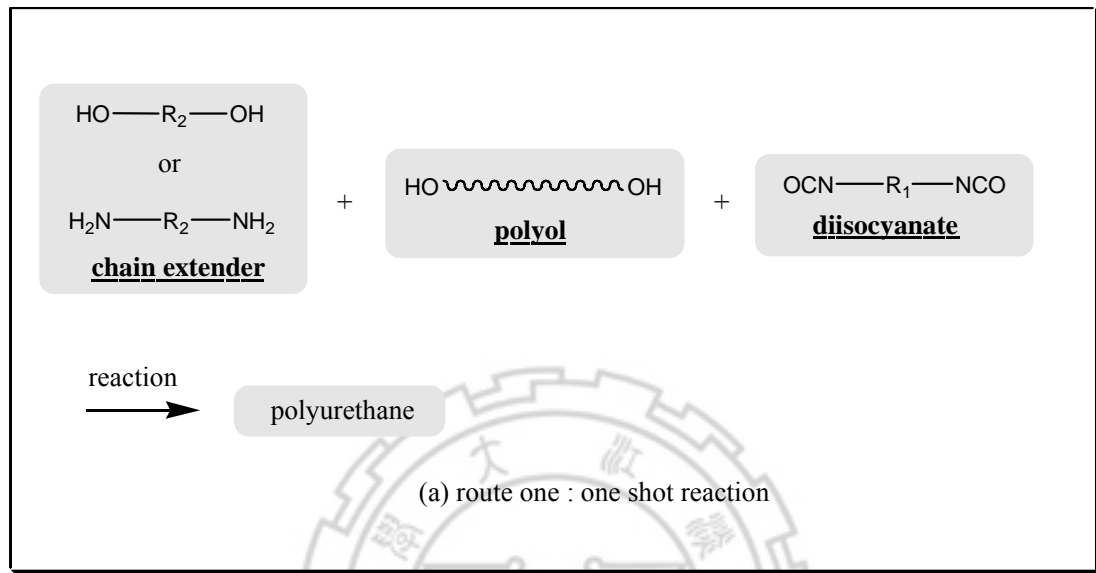


圖 1-2 一步驟反應法製作 PU 之程序

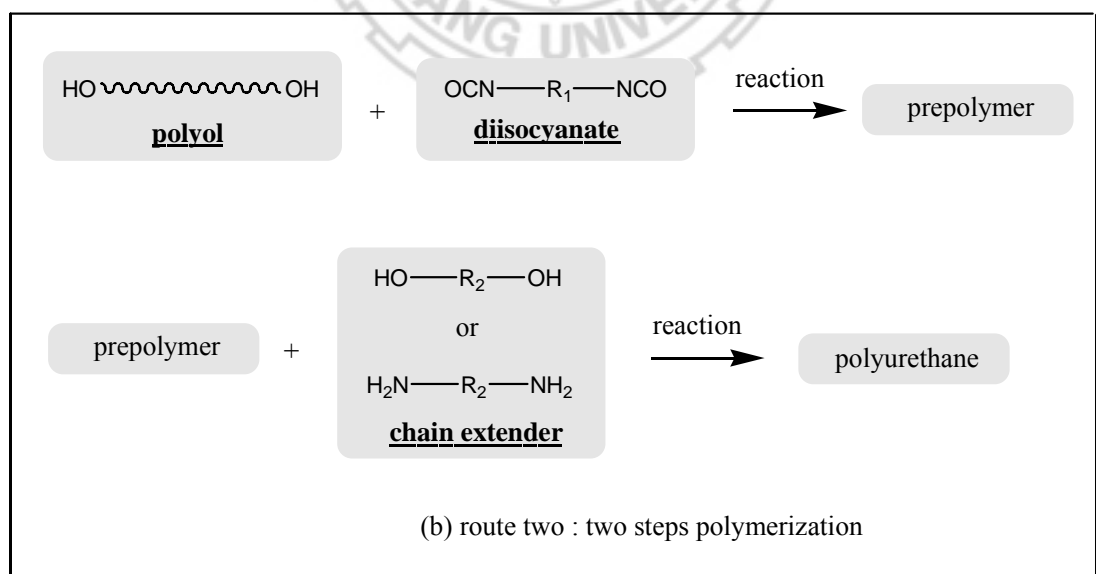


圖 1-3 二步驟反應法製作 PU 之程序

### 1-3 奈米金簡介

金為貴重金屬，其性質是活性小、抗腐蝕性強，不易起化學變化，其延展性很好，能夠拉成極細的細線，也能打成相當薄的金薄片。金的熱電性質也非常好，是熱與電的傳導性極佳。此外，塊材金的熔點是1337 K，沸點是3353 K，其晶體結構是面心立方 (FCC)，晶格常數是0.409 nm。但是奈米化後因表面效應(surface effect)、量子尺寸效應(quantum size effect)、小尺寸效應(small size effect)、量子穿隧效應(quantum tunneling effect) 等[6-10]。

使得這些奈米尺度的金有許多物理、化學特性與一般的金不同。例如在外觀上，奈米尺度的金，不是金黃色，而為黑色或紫色。2 nm的金顆粒熔點下降為600 K，並隨著粒徑的變小，熔點亦會隨之下降。現今奈米金因其特殊的性質已被應用到各個領域，以下分別簡述說明。

- (1) 因為量子尺寸效應，使原本連續的能帶變成不連續。此現象的應用多在將金與絕緣體燒成，因不會發生化學反應，非常安定，可用於交替印刷導電體及絕緣體，作成多層結構的電路。
- (2) 奈米化後的金因表面效應使得材料表面的原子數增加，造成表面化學活性增加，奈米金的催化性質明顯轉變。
- (3) 奈米金與蛋白質會互相鍵結，常以靜電力、疏水鍵、共價鍵三種形式鍵結，因此開啟了奈米金於生醫材料方面的應用。例如將奈米金和分解蛋白酶結合，進入人體後與將特定物質分解；或是奈米金結合抗體，可利用在顯微鏡觀察胞器位置；或是讓奈米金攜帶腫瘤壞死因子，達到毒殺腫瘤細胞的效果。
- (4) 將金奈米粉粒以熱蒸鍍法鍍在玻璃基板上，並控制薄膜的厚度，可以調整光的穿透率，且其反射率相當的小。例如，奈米金薄膜的厚度到達 500 nm，可得 95% 以上的光吸收度。

一般將材料製作成奈米尺度使用的方法可以分成兩類，分別是物理方法和化學方法，如表 1-1 [11]表示。

表 1-1 物理方法和化學方法將顆粒奈米化之整理[11]

	名稱	內容
物理方法	氣相凝聚法 (vapor phase condensation)	藉由加熱，使前驅物材料在低壓惰性氣流中蒸發，逐步均勻凝聚或沉積到特定的底物上，在與冷端空間裡分散漂浮的金屬原子不斷碰撞，形成奈米尺度的金屬粒子。
	濺鍍法 (sputtering method)	採熱陰極使金屬熔化，利用高壓放電氣流產生高速氣體離子衝擊熱陰極，使熔化的原子或分子蒸發出來，在底物表面沉積形成奈米粒子。
	機械研磨法 (mechanical polishing method)	利用球磨方式使粒徑進入奈米範疇，控制適當條件得到純元素、合金或複合材料的奈米粒子。
	雷射消融法 (laser ablation)	以高能量雷射不斷射擊，將大塊的塊材打成奈米尺度大小的粒子。
化學方法	還原法 (chemical reduction method)	各種具有保護基或不具有保護基的溶液中之各種氧化態的金屬離子，藉由還原劑還原成零價金屬。
	氣相沈積法 (chemical vapor deposition, 簡稱CVD)	利用金屬化合物蒸氣的化學反應合成奈米材料。
	沈澱法 (precipitation method)	在溶液狀態下將不同化學成分的物质混合，在混合液中加入適當沈澱劑製備奈米粒子的前驅物 (precursor)，經乾燥或鍛燒製得相應的奈米粒子。
	水熱合成法 (hydrothermal synthesis)	高溫高壓下在水溶液或蒸氣等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。
	溶膠凝膠法 (sol-gel method)	金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而稱成奈米粒子。
	微乳液法 (micro emulsion method)	金屬鹽和一定的沈澱劑形成微乳溶液，在一較小的微區中控制膠粒成核及其生長，然後經過熱處理而得到奈米粒子。
	電解法 (electrolytic method)	金屬鹽電解而直接析出奈米粒子，其特點是可以直接由此法得到金屬奈米粒子。

## 1-4 實驗目的與方法

本實驗室之前的研究曾將金粒子的表面製作成有具許多羥基，以此為製作聚氨基甲酸酯使用的鏈延長劑，製作一聚胺基甲酸酯-奈米金複合材料，並研究加入奈米金屬材料後對高分子材料的影響，結構如圖 1-4 所示。

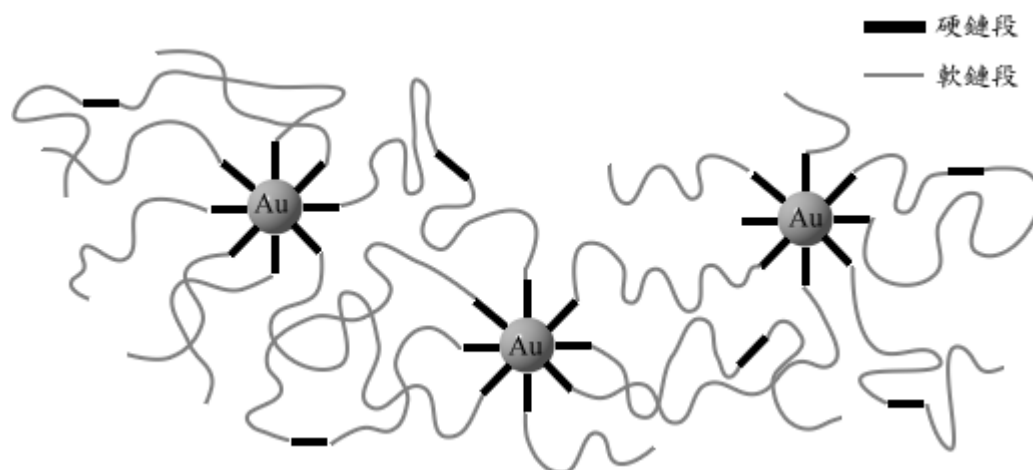


圖 1-4 已包覆之奈米金為鏈延長劑製作 PU 之結構

在本研究中設計一個主鏈是聚胺基甲酸酯側鏈是硫醇的高分子，藉此聚胺基甲酸酯穩定合成奈米金。與之前的研究最大的不同點有三個，分別是：

1. 藉此分析高分子穩定劑和短分子穩定劑製作的複合材料有何不同。
2. 觀察不同鏈延長劑(二胺及二醇)製作之聚胺基甲酸酯的材料性質變化。
3. 不同金含量下之複合材料的性質改變。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 聚胺基甲酸酯

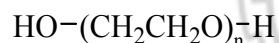
合成聚胺基甲酸酯的單體有聚多元醇、二異氰酸鹽和鏈延長劑，形成種類繁多，茲分述如下：

#### (A) 聚多元醇

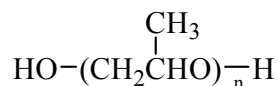
通常可分為聚酯與聚醚兩大類，這部分是聚胺基甲酸酯中軟鏈段的主要部分，分子量較高，一般約為650至3000。若以聚酯為單體，得到的聚胺基甲酸酯擁有較佳的硬度、抗溶劑性與熱安定性，但卻有水解的問題存在。若以聚醚為單體，得到的聚胺基甲酸酯柔軟性、透氣性及水解穩定性較佳，但因化學結構之氮鍵生成量較低，所以機械性質較差。常用聚多元醇主要有下列幾種：

#### (1) 聚醚多元醇：

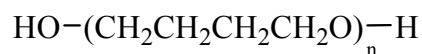
##### (a) 聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)



##### (b) 聚丙二醇(polypropylene glycol, PPG)

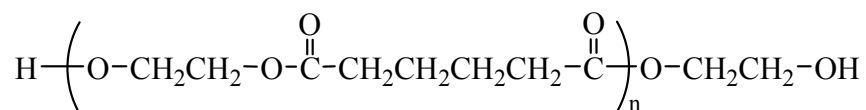


##### (c) 聚丁二醇(polytetramethylene glycol, PTMG)

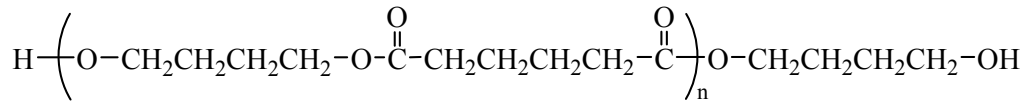


#### (2) 聚酯多元醇：

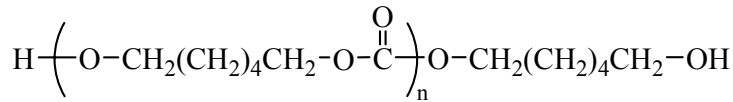
##### (a) 聚乙二醇己二酸(poly(ethylene adipate), PEA)



(b) 聚丁二醇己二酸(poly(tetramethylene adipate) diol, PTAd)



(c) 聚己內醯酯(poly(hexamethylene capbonate) diol, PCL)

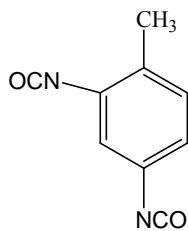


## (B) 二異氰酸鹽

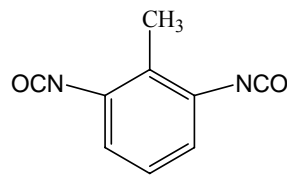
可分為芳香族與脂肪族兩大類，芳香族二異氰酸鹽類因含剛性苯環，故具有立體結構、內聚能、耐熱性及較大反應活性，可提升材料抗張強度、結晶度、彈性強度及整體的物性，再加上原料產量大、價格低廉等優點，目前居於主導地位，但芳香族二異氰酸鹽屬於不飽和化合物，曝露於屋外會黃變且減損其物性；相對的，脂肪族所合成的聚胺基甲酸酯耐光性佳不會黃變，但活性較低不易合成，需加入催化劑參與反應，此類聚胺基甲酸酯主要用於對色澤穩定性要求高之產品。常用二異氰酸鹽主要有下列幾種：

(1) 芳香族二異氰酸鹽：

(a) 甲苯二異氰酸鹽(toluene diisocyanate, TDI)

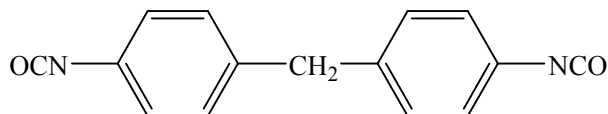


2,4-TDI



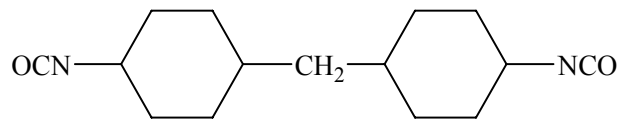
2,6-TDI

(b) 二甲苯二異氰酸鹽(4,4-methylene diphenyl diisocyanate, MDI)

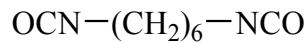


(2)脂肪族二異氰酸鹽：

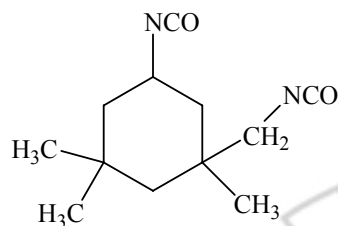
(a)methylene bis-1,4-cyclohexyl diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI)



(b)hexmethylene diisocyanate (HDI)



(c)isophorone diisocyanate (IPDI)

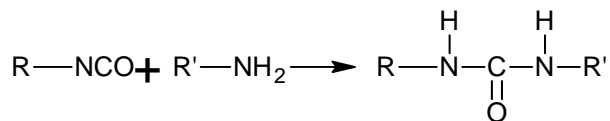


異氰酸鹽基具有高度不飽和性且活性很大，極易與具有活性氫原子之任何化合物反應，下列為各種異氰酸鹽反應化學式[12]：

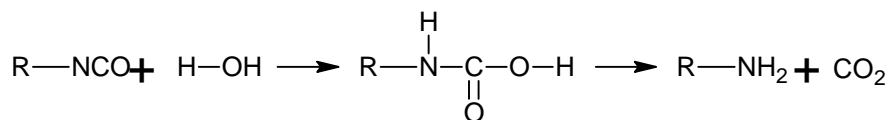
(a) 和醇反應生成胺基甲酸酯：



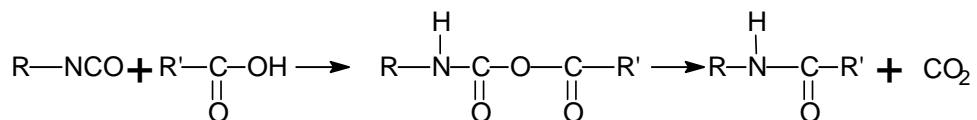
(b) 和胺反應生成取代尿素：



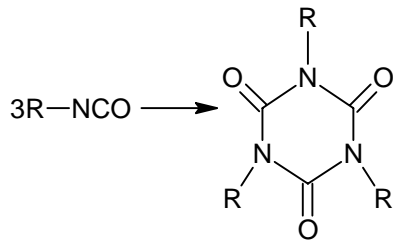
(c) 和水生成不穩定的胺基甲酸酯，再裂解成胺和二氧化碳：



(d) 和羧酸反應生成醯胺和二氧化碳：



(e) 自身參體化(timerization)生成異三聚氰酸酯(isocyanurate)：



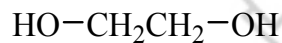
異氰酸鹽的反應容易受到溫度影響，一般反應溫度低於100 °C時，異氰酸鹽與化合物會優先生成胺基甲酸酯及尿素基團，使分子鏈增長。但是若溫度高於100 °C時，則反應會傾向生成尿基甲酸酯與縮二尿而使得分子產生交聯作用。

### (C)鏈延長劑

一般可分為二胺及二醇類化合物，以二胺為鏈延長劑其產物，軟、硬鏈段間相分離程度會增大，具有較佳的機械性質、熱安定性及較高的熔點，而二醇類則具有較好的柔軟度。常用鏈延長劑主要有下列幾種：

(1) 二醇類：

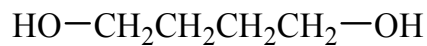
(a) 乙二醇(ethylene glycol, EG)



(b) 丙二醇(propylene glycol, PG)



(c) 1,4-丁二醇(1,4-butane diol, 1,4-BD)

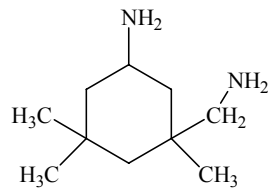


(d) 1,6-己二醇(1,6-hexane diol, 1,6-HD)

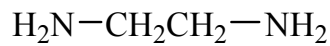


(2)二胺類：

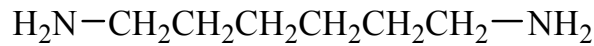
(a)異佛二胺(isophorone diamine, IPDA)



(b)乙二胺(ethylene diamine, EA)



(c)1,6-己二胺(1,6-hexane diamine, 1,6-HA)

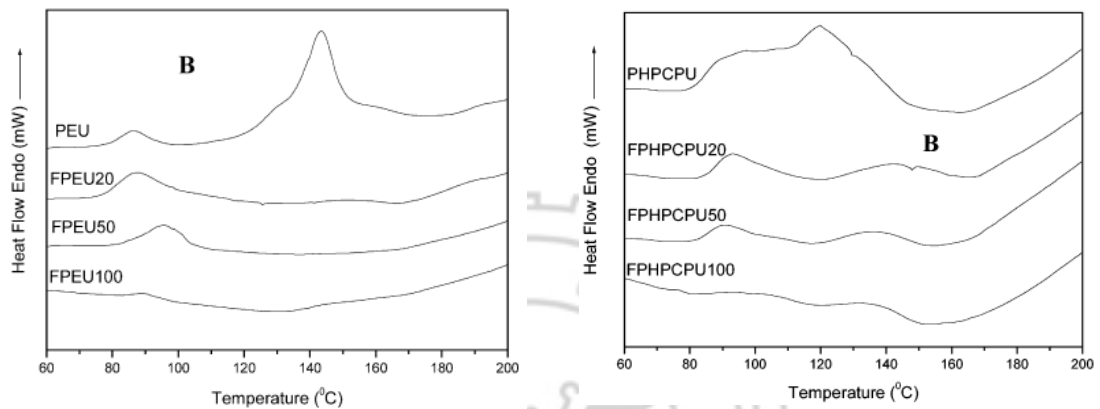


聚胺基甲酸酯中的硬鏈段是由二異氰酸鹽和聚多元醇或鏈延長劑反應形成，軟鏈段則是聚多元醇。硬鏈段和軟鏈段形成團聯共聚合物(block copolymer)。其不同的軟、硬鏈段造成性質的變化整理於圖 2-1 [5]。

異氰酸鹽	軟鏈節類型						
	聚酯型	聚醚型	聚碳酸酯型	聚醯胺型	聚矽氧型	聚氟素型	聚氨基酸型
芳香族	屈曲性 經濟性	耐加水分解型 反撥彈性型		低彈性 防濕性		透濕性 耐磨耗性	防污性 表面滑性
		耐加水分解性 防黴性					透濕性 身體適性
		耐藥品性(酸、鹼)					
脂肪族		耐久性耐光、 耐加水分解					
		耐候性、防黴性 耐加水分解性					

圖 2-1 不同軟、硬鏈段對 PU 性質之影響[5]

2003 年 Fu 教授使用 BDO 和 PFOPDOL 兩種不同鏈延長劑及 PTMO 和 PHPCD 兩種聚多元醇製作 PU，分別做出帶有側鏈和沒有側鏈以及側鏈含量不同的 PU 研究側鏈含量對聚胺基甲酸酯熱性質的影響。圖 2-2[13]為各樣品的 DSC 分析圖，從圖中發現含有側鏈的 PU 不容易測量到  $T_m$ ，沒有側鏈的 PU 明顯有  $T_m$ ，此現象的推論是側鏈影響到 urethane 的結晶行為，使 PU 不易結晶導致  $T_m$  不明顯。



(a) 不含側鏈之 PU

(b) 含側鏈之 PU

圖 2-2 不含側鏈 PU 及含側鏈 PU 之 DSC 分析圖[13]

## 2-2 奈米金

因為化學還原法設備簡單、操作容易，為最普遍使用的奈米金製備法，方式大致可分為下列四種：

### (1) 檸檬酸鹽還原法

在水相中以檸檬酸鈉還原金鹽  $\text{AuCl}_4^-$ ，反應機制如圖 2-3，並可於反應中加入不同比例的穩定劑，如硫醇基丙酸鹽 (mercaptopropionate)，檸檬酸鹽與穩定劑對金的比例可控制所形成奈米金的大小[14]。

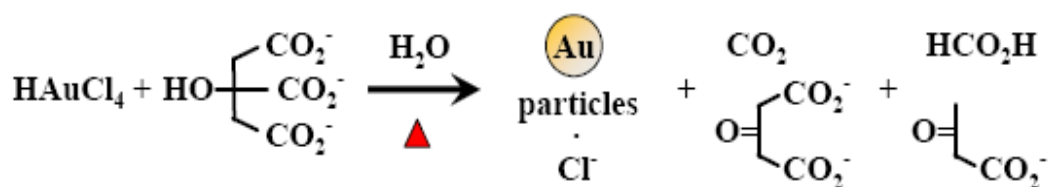


圖 2-3 檸檬酸鈉將金鹽還原成奈米金的反應機制[14]

### (2) 兩相法

藉由相轉移劑(phase-transfer reagent)將金鹽  $\text{AuCl}_4^-$  轉入有機相中，並以穩定劑烷烴硫醇(alkanethiol)及還原劑硼氫化鈉(sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ )還原成親油性的烷烴硫醇包覆奈米金，其粒徑小(1~5 nm)並可在有機相中穩定保存[15]，圖 2-4為兩相法製備奈米金的反應機制。

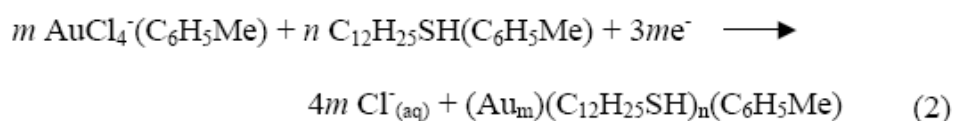
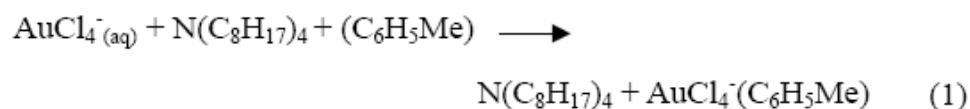


圖 2-4 兩相法製備奈米金的反應機制[15]

### (3)使用其他種類的還原劑與穩定劑

如硫酚(mercaptophenol)、三辛基氧磷(tri-n-octylphosphineoxide, TOPO)，將金鹽 $\text{AuCl}_4^-$ 直接在水相或有機相中還原成穩定劑包覆的奈米金，其粒徑小(1~5 nm)並可在有水相或機相中穩定保存[20-23]。穩定劑與金鹽的比例可控制奈米金的大小，依穩定劑的分子結構，形成的奈米金外層可為親水或疏水性，或含各種反應類型的官能基，例如羥基-OH[46]、羧基-COOH、胺基-NH<sub>2</sub>、矽烷氧基-Si(OR)<sub>3</sub>[24]等，圖 2-5為羥基穩定劑包覆奈米金之反應機制。

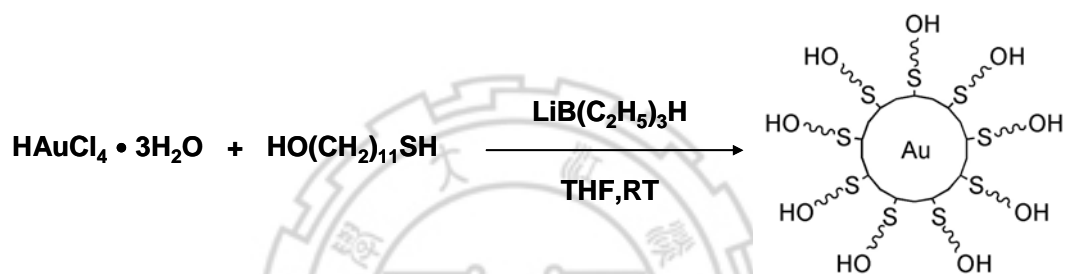


圖 2-5 羥基穩定劑包覆奈米金之反應機制[46]

### (4)利用高分子做為奈米金合成時的還原劑或穩定劑

圖 2-6為金屬鹽類透過聚合物之保護過程[25]，如聚乙烯基吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)[26]，以及含硫醇或硫醚的聚苯類或聚乙二醇，或其他穩定機構的高分子[27-31]。目前最熱門的研究項目是利用陰離子聚合法或原子轉移自由基聚合法(atom transfer radical polymerization, ATRP)製備親疏水雙性高分子及嵌段共聚高分子[36-38]，或製備含官能基的樹枝狀高分子(dendrimer)[40-45]，以提供製備奈米金的機構與環境。利用不同的高分子結構或親疏水性嵌段長度來控制奈米金的型態及大小，製備粒徑均勻的奈米金並包覆於高分子結構中。



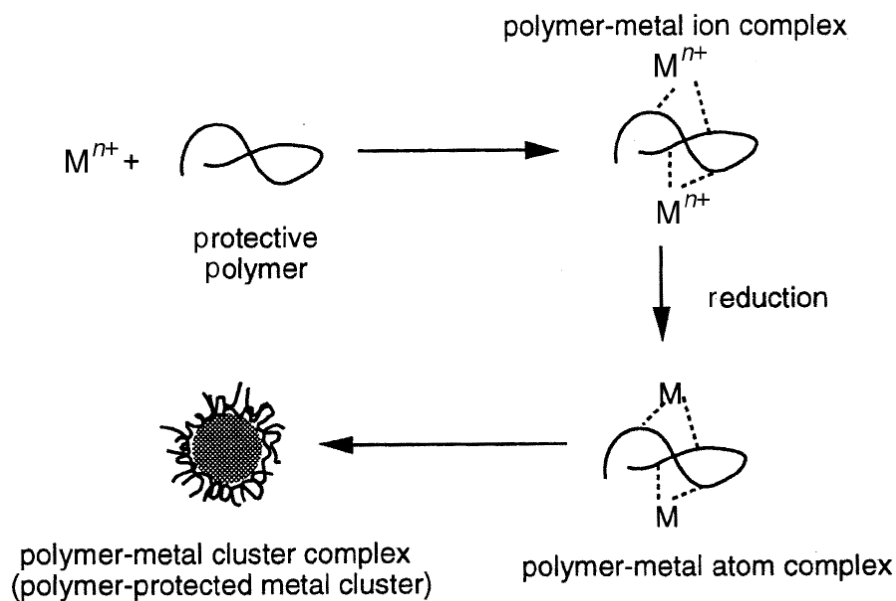


圖 2-6 金屬鹽類透過聚合物之保護過程[25]

### 2-3 奈米複合材料

2007 年 Gabriela Moroi 曾經將聚胺基甲酸酯和氯化銅製備成銅離子複合材料，以 CuMP (metallopolymers) 表示，並對 PU 及不同銅離子含量的 CuMP 進行熱分析和機械性質分析。研究中聚胺基甲酸酯以 MDI 為二異氰酸鹽、poly(ethylene-co-diethylene adipate)diol (PEDA) 為聚多元醇、EG 為鏈延長劑。研究中認為 CuMP 的結構如圖 2-7[47] 顯示。

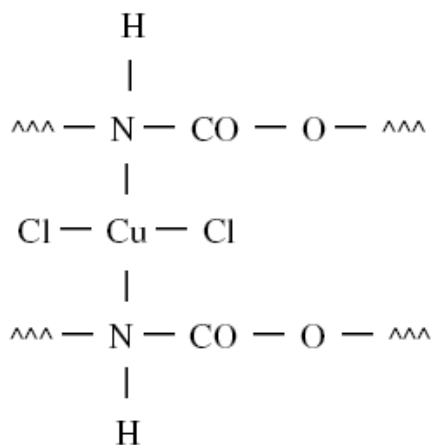


圖 2-7 CuMP 與 PU 鍵結之結構[47]

圖 2-8 為一次微分熱重分析圖，I、II 為硬鏈段；III、IV 為軟鏈段；V 為 isocyanurate 的裂解，從熱重分析結果發現銅離子促進 urethane linkage (I、II) 的裂解和催化 isocyanurate (V) 的裂解，而其結構可以防止 MDI 和 PEDA (III、IV) 鍵結的裂解。

圖 2-9 為 PU 和 CuMP 的應力-應變圖(stress-strain curve)，從圖中發現每個樣品於變形量 150% 以下有相似的性質，超過 150% 後加入氯化銅的效果才開始顯現，各含量的 CuMP 樣品都比 PU 有更強的應力表現，此現象的解釋為氯化銅為交聯劑，加強了硬鏈段的剛硬性。

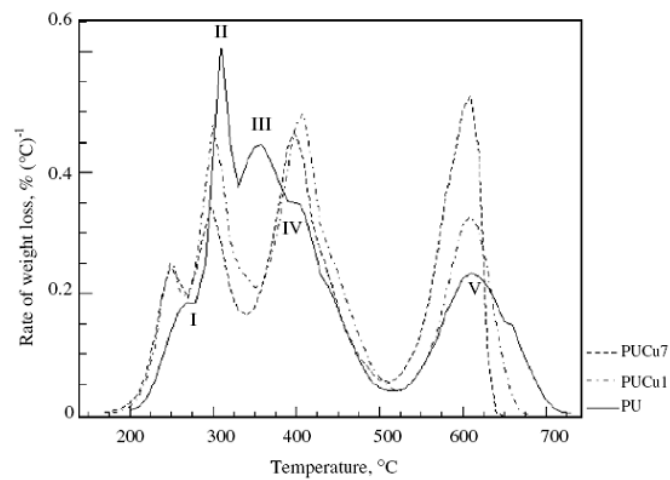


圖 2-8 不同 Cu 含量之一次微分熱重分析圖[47]

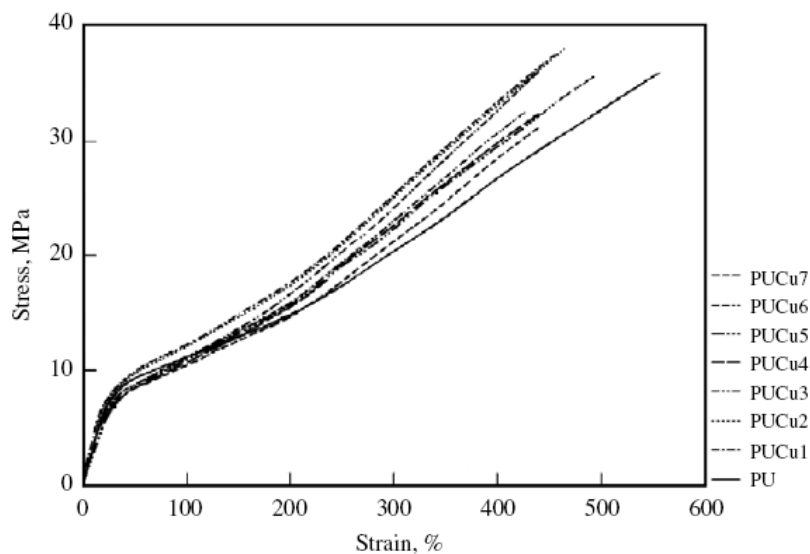


圖 2-9 不同 Cu 含量之應力-應變圖[47]

2004年中正大學蔣見超教授發表以陰離子聚合法合成聚對甲基苯乙烯，再利用官能基改質的方法使聚對甲基苯乙烯的側鏈帶有硫甲基(-SCH<sub>3</sub>)，將此高分子與金鹽於溶液中混合，並加入界面活性劑，最後加入還原劑進行反應，製成複合材料，且研究此複合材料的熱性質。研究中認為複合材料的結構如圖 2-10[48]所示。

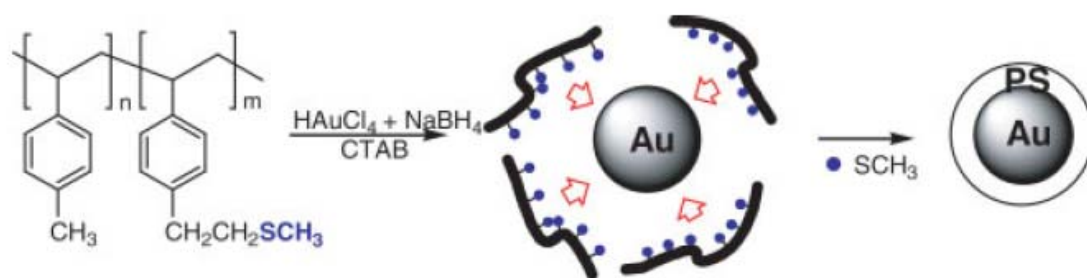


圖 2-10 合成聚對甲基苯乙烯-奈米金複合材料之程序[48]

其熱性質分析中有兩個特別的現象，第一個是當複合材料溫度高於  $T_g$  時被保護的金會開始聚集；第二個是和金有化學鍵結的高分子其熱裂解溫度會提前，而摻混的複合材料則不會影響熱裂解，如圖 2-11。研究中對熱裂解提前的現象提出說明，是因為金的催化特性造成此現象。

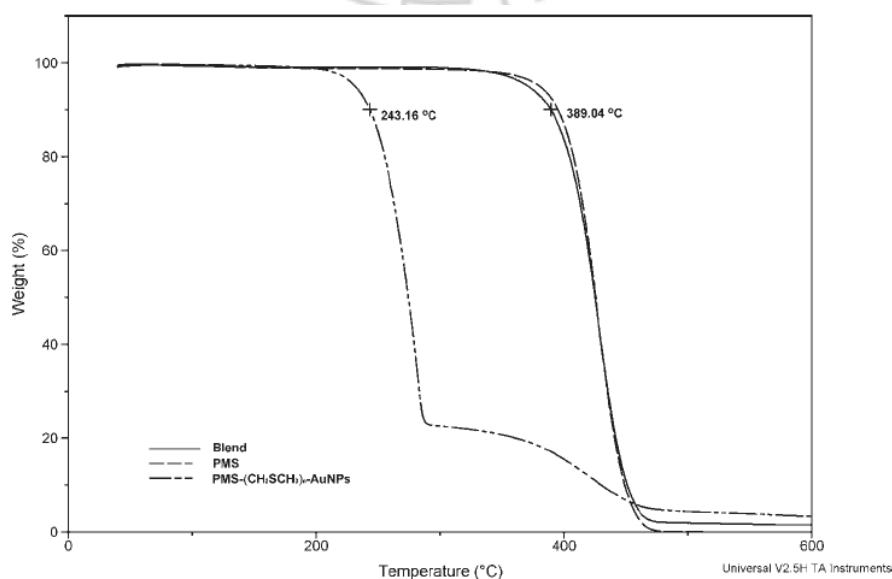


圖 2-11 純 PMS、PMS 摻混金、PMS 鍵結金三者的熱重分析圖[48]

2005至2006年間中正大學蔣見超教授繼續對聚對甲基苯乙烯-奈米金複合材料進行研究，研究發現：

- 1.控制高分子的硫醇基與金離子的莫耳比率，可以控制金奈米顆粒的大小，硫醇基比例越高金奈米顆粒越小 [49,50] 。
- 2.控制高分子的分子量也可以控制金奈米顆粒的大小，分子量越大讓顆粒越小，但容易有聚集現象；而分子量小顆粒越大，可是不容易聚集 [49] 。



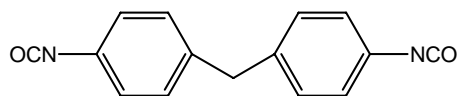
## 第三章 實驗部份

### 3-1 實驗藥品

(1) 4,4-二苯甲基二異氰酸鹽 (4,4-diphenylmethane diisocyanate, MDI)

廠商：Acros ； 純度：99.5%

分子量：250.25 ； 結構式：



(2) 聚丁二醇己二酸 (poly(tetramethylene adipate) diol, PTAd)

廠商：Aldrich ； 純度：99.0%

分子量( $\bar{M}_n$ )：1000

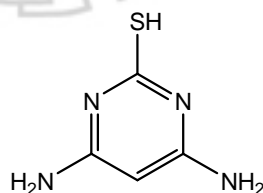
結構式：



(3) 4,6-二氨基-2-巯基嘓啶 (4,6-diamino-2-mercaptopyrimidine, DAMP)

廠商：Aldrich ； 純度：99.0%

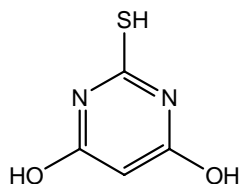
分子量：142.18 ； 結構式：



(4) 2-thioxodihydro-4,6-pyrimidinedione (TBA)

廠商：TCI ； 純度：98.0%

分子量：144.15 ； 結構式：



(5) 二甲亞風 (dimethyl sulfoxide, DMSO)

廠商：Scharlau ； 等級：HPLC

分子量：78.12 ； 分子式： $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

(6) N,N-二甲基甲醯胺 (*N,N*-dimethylformamide, DMF)

廠商：TEDIA ； 等級：HPLC

分子量：73.09 ； 分子式： $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

(7) 甲醇 (methyl alcohol)

廠商：ECHO ； 等級：HPLC

分子量：32.04 ； 分子式： $\text{CH}_3\text{OH}$

(8) 異丙醇 (2-propanol)

廠商：ECHO ； 等級：HPLC

分子量：60.1 ； 分子式： $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

(9) 四氯金酸 (hydrogen tetrachloroaurate (III), trihydrate)

廠商：Acros ； 純度：99.9%

分子量：393.83 ； 分子式： $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(10) 硼氫化鈉 (sodium borohydride)

廠商：Aldrich ； 純度：99.0%

分子量：37.83 ； 分子式： $\text{NaBH}_4$

### 3-2 實驗步驟

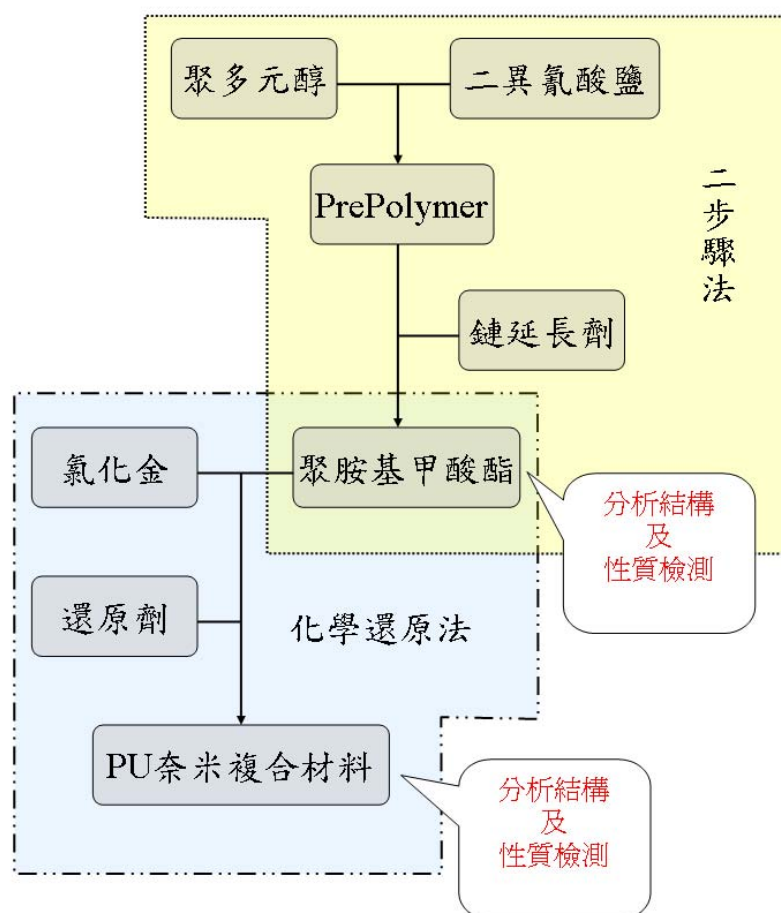


圖 3-1 總實驗流程

實驗流程如圖 3-1，主要分為兩部份，第一部份是以二步驟法合成聚胺基甲酸酯；第二部份則是以化學還原法製作 PU 奈米複合材料。第一部份使用聚多元醇、二異氰酸鹽、鏈延長劑（二醇類或二胺類）為單體，先以聚多元醇的-OH 和二異氰酸鹽的-NCO 反應行成 PrePolymer，預聚物，再和帶有硫醇的鏈延長劑反應形成聚胺基甲酸酯。利用  $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、GPC 分析合成後聚胺基甲酸酯的結構，TGA、DSC、DMA、應力-應變檢測其熱性質和機械性質。第二部份以合成的聚胺基甲酸酯作為保護劑，保護被還原的金顆粒不會聚集，保持在奈米尺度並且使分布均勻。利用  $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、SEM、TEM、UV-Vis 分析複合材料的結構，TGA、DSC、DMA 應力-應變檢測複合材料的熱性質和機械性質的變化。

### 3-2-1 製備聚胺基甲酸酯

反應前的處理：

- (1) 實驗用器皿先清洗確保沒有水漬，DMSO 使用分子篩除水。
- (2) 將聚多元醇置於 60 °C 烘箱 12 小時使其融化方便秤取，待聚多元醇融化後取需要的重量與 DMSO 配成 20wt% 的聚多元醇/DMSO 溶液，以 60 °C 保溫。
- (3) 將二異氰酸鹽與 DMSO 配成 20wt% 的二異氰酸鹽/DMSO 溶液，以 60 °C 保溫。
- (4) 將鏈延長劑與 DMSO 配成 20wt% 的鏈延長劑/DMSO 溶液，並且以 50 °C 保溫。

反應步驟：

- (1) 將反應瓶、加熱攪拌器、熱電偶、冷凝管架好後，升溫至 60 °C 並通入氮氣。
- (2) 溫度穩定至 60 °C 後，將聚多元醇/DMSO 溶液加入反應瓶內並持續攪拌。
- (3) 將二異氰酸鹽/DMSO 溶液滴入反應瓶中，並且升溫至 75 °C 以高轉速快速攪拌。
- (4) 等溫度穩定後，反應 4 小時。
- (5) 降溫至 50 °C，加入鏈延長劑/DMSO 溶液，反應 2 小時(二醇類鏈延長劑需反應 4 小時)。
- (6) 待聚胺基甲酸酯溶液的溫度降至室溫開始進行產物純化動作：PUa 以甲醇將產物析出用抽氣過濾收集產物，置於 45 °C 真空烘箱內乾燥一天，再將產物溶於 DMF 中以甲醇析出並用抽氣過濾收集產物，置於 45 °C 真空烘箱乾燥一天。PUo 的純化動作則先以純水析出抽氣過濾收集產物，置於 45 °C 真空烘箱一天後，將產物溶於 DMF 中以 IPA 析出並用抽氣過濾收集產物，置於 45 °C 真空烘箱乾燥一天。將乾燥後的 PU 溶於 DMF，置於鐵氟龍板以 60 °C 慢慢讓溶劑揮發形成薄膜。最後將薄膜置於電子防潮箱存放。PUa 與



PUo 合成流程圖如圖 3-2 所示，結構如圖 3-3 所示，成份莫耳比如表 3-1 所示。

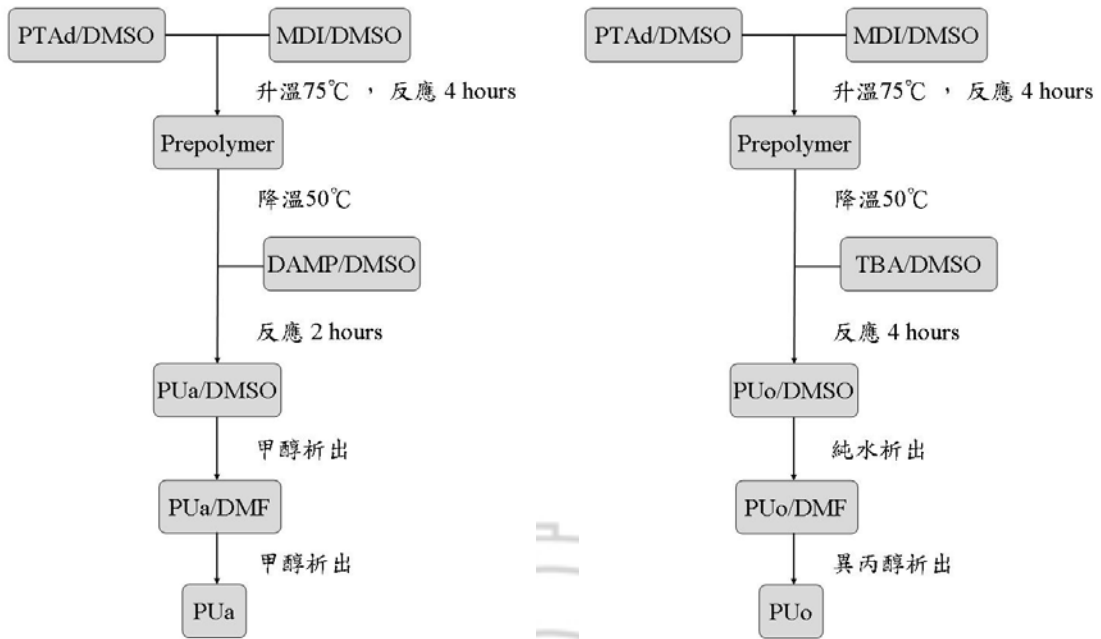


圖 3-2 合成 PUa、PUo 之實驗步驟

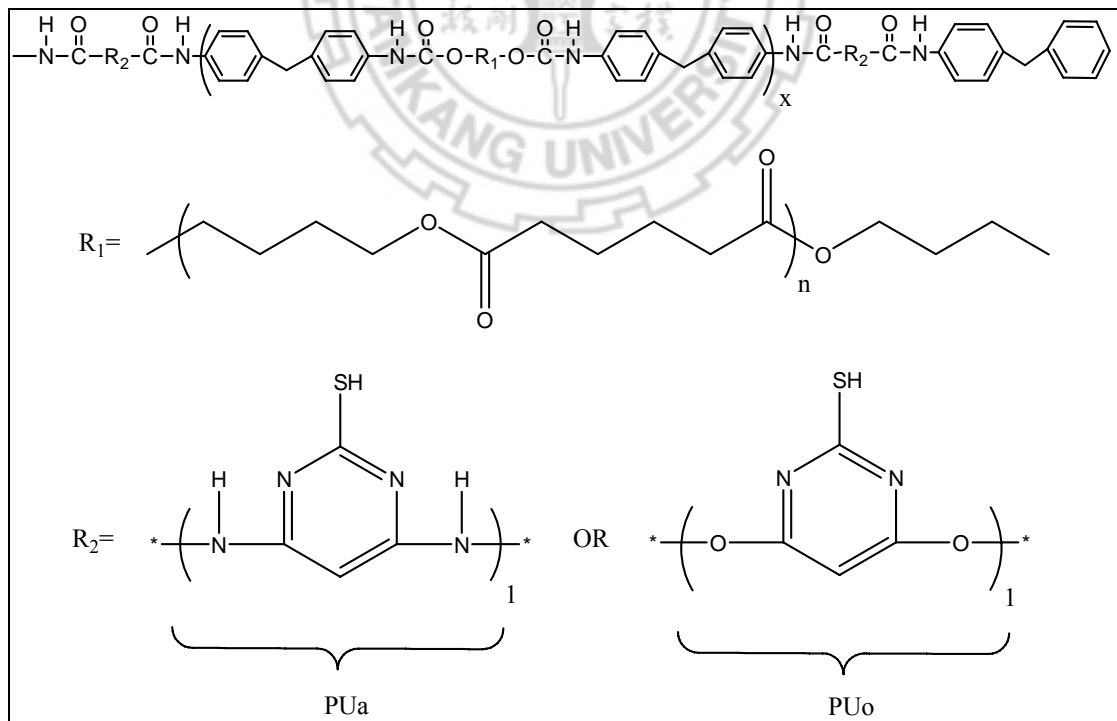


圖 3-3 PUa 及 PUo 之分子結構圖

### 3-2-2 製備 PU 奈米複合材料

反應前的處理：

- (1) 將實驗用器皿先以王水清洗，再用去離子水和丙酮清洗置於烘箱乾燥，確保沒有殘留的金粒。將 DMF 用分子篩除水，以供之後的實驗使用。
- (2) 分別配製 5wt% 的 PU/DMF 溶液、HAuCl<sub>4</sub>/DMF 溶液、NaBH<sub>4</sub>/DMF 溶液，三個溶液均勻溶解後方可使用。

反應步驟：

- (1) 將 PU/DMF 溶液與 NaBH<sub>4</sub>/DMF 溶液加入有四個凹槽的圓底瓶內，均勻攪拌。
- (2) 提高轉速，將 HAuCl<sub>4</sub>/DMF 溶液逐滴加入圓底瓶內，反應 4 小時。
- (3) 以甲醇析出，使用抽氣過濾收集產物，於 45 °C 真空烘箱乾燥一天。
- (4) 以純水清洗殘留於表面的 HAuCl<sub>4</sub> 和 NaBH<sub>4</sub>，置於 45 °C 真空烘箱乾燥一天。再將複合材料溶於 DMF 置於 60 °C 鐵氟龍板上讓溶劑揮發形成薄膜，將此薄膜置於電子防潮箱保存。流程如圖 3-4，成分莫耳比如表 3-2。

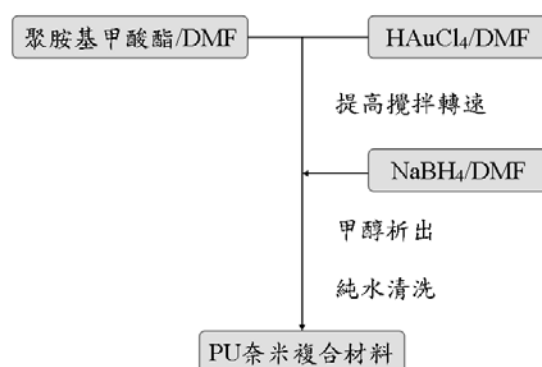


圖 3-4 合成 PU 奈米複合材料之實驗步驟

表 3-1 合成 PUa 及 PUo 之配方表

Code	Components (g)				SS (wt%)
	MDI	PTAd	DAMP	TBA	
PUa	3.15	8.4	0.59	---	69.13
PUo	3.15	8.4	---	0.6	69.09

表 3-2 合成 PU 奈米複合材料之配方表

Code	Components (g)			Au (wt%)
	PUa	PUo	HAuCl <sub>4</sub>	
PUaAu1	1.6	---	0.01	0.3
PUaAu2	1.6	---	0.02	0.6
PUaAu3	1.6	---	0.04	1.2
PUoAu1	---	1.6	0.01	0.3
PUoAu2	---	1.6	0.02	0.6
PUoAu3	---	1.6	0.04	1.2

### 3-3 實驗儀器

#### 3-3-1 分析結構使用儀器

(1) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

廠商：Nicolet；型號：Magna-IR Spectrometer 550

單位：淡江大學化材系

設定掃描範圍  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 32 次，解析度  $4\text{ cm}^{-1}$ 。將待測樣品溶解在 DMF，滴在 KBr 鹽片上，經烘乾後，置於樣品座中進行穿透式掃描。

(2) 紫外線-可見光光譜儀 (UV-Vis spectrometer, UV-Vis)

廠商：Lnicam；型號：UV500

單位：淡江大學化材系

取待測之奈米複合材料 DMF 溶液(約 1wt%)，置入石英 cuvette 中，測量其吸收度，藉此判斷粒徑大小與形狀，或將高分子溶液旋轉塗佈於玻璃基材上，經烘乾後，置入儀器內之樣品座上，測量其吸收度。測量範圍 200 nm~800 nm，掃描速度 240 nm/min。

(3) 核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)

廠商：Bruker；型號：AVANCE 600 MHz

單位：淡江大學化學系

將樣品溶在 DMSO- $d_6$  中(濃度約為 5wt%)，操作條件為氫核子共振頻率 600 MHz。

(4) 場放射掃描式電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

廠商：Elektronenmikroskopie GmbH；型號：Leo. 1530

單位：淡江大學奈米研究中心

截面試片是將樣品溶在 DMF 中，配成 20 wt% 溶液，旋轉塗佈在矽晶片基材上後，液態氮將其淬斷，最後以銅膠將截面固定於樣品座上，鍍上 Pt (厚度約為 10 nm) 增加其導電性，在 1.5~2 KV 加速電壓下觀察薄膜表面上之截面結構。

(5) 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)

廠商:日本電子; 型號: JEM-2100F

單位:淡江大學奈米顯微鏡中心

將待測樣品配置為千分之五的 DMSO 溶液，然後滴在銅網上，再以濾紙吸去多餘的溶劑，樣品將會吸附於銅網的碳膜上，放置於 60 °C 真空烘箱乾燥一天。於 200 KV 之加速電壓下約可觀察至數奈米的解析度。

### 3-3-2 性質檢測使用儀器

#### (1) 熱重量分析儀 (thermal gravimetric analyzer, TGA)

廠商：TA Instruments；型號：Hi-Res TGA 2950

單位：淡江大學化學系

取 5~10 mg 樣品置入白金盤，氮氣的環境下以 20 °C /min 升溫速率加熱至 100 °C 恆溫 5 分鐘，目的為趕走樣品中殘留的水氣，降溫至 90 °C 再加熱至 800 °C，樣品重量損失隨溫度上升而變化，當材料達到其熱裂解溫度(decomposed temperature,  $T_d$ ，定義為損失重量 5 wt%時的溫度)。熱重量損失一次微分最大值，稱為最大裂解速率溫度(temperature of maximum rate of change of mass,  $T_p$ )。

#### (2) 微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimeter, DSC)

廠商：TA Instruments；型號：DSC 2920

單位：淡江大學化學系

利用微差掃描熱卡計量測材料的熱性質，例如結晶熔點(melting temperature,  $T_m$ )、玻璃轉移溫度(glass transition temperature,  $T_g$ )及結晶溫度(crystalline temperature,  $T_c$ )情形，藉以分析探討材料的熱性質與結構之間的關係。測試條件在氮氣的環境下，升降溫速率為 10 °C /min，溫度範圍-60 °C~100 °C (掃描二次)，測試樣品重量約 5~10 mg。

#### (3) 動態機械分析儀 (dynamic mechanical analyzer, DMA)

廠商：TA Instruments；型號：Q800

單位：淡江大學化學系

利用動態機械分析儀測試高分子薄膜，觀察及分析其儲存模數(storage modulus,  $E'$ )、損失模數(loss modulus,  $E''$ )、損失因子(loss tangent delta,  $\tan \delta$ )的不同變化情形。測試升溫速度為 3 °C /min，溫度範圍-100 °C~100 °C，振幅為 10  $\mu\text{m}$ ，

頻率為 1 Hz。

(4) 萬能拉力試驗機(universal testing machine)

廠商：Shimadzu；型號：AGS-5Knj

單位：淡江大學化材系

使用萬能拉力試驗機測試不同樣品拉伸至斷裂時的抗張強度(tensile strength)和斷裂伸長率(elongation at break)及應力-應變性質測試。測試溫度在室溫下，試片規格以 ASTM-P638 type-V.規範，同一樣品裁切三片測試，夾距為 2 公分，拉伸速率為 20 mm/min，結果取相近數據以求平均值。



## 第四章 實驗結果與分析

### 4-1 聚胺基甲酸酯

#### 4-1-1 FT-IR 分析

TA1B 為先前的研究中，以 MDI 為二異氰酸鹽、PTAd 為聚多元醇，並且用二醇類鏈延長劑(1,4-BD)所合成的聚胺基甲酸酯，本實驗以此聚胺基甲酸酯為基礎比較 PUa 和 PUo 的 FT-IR 的化學位移。

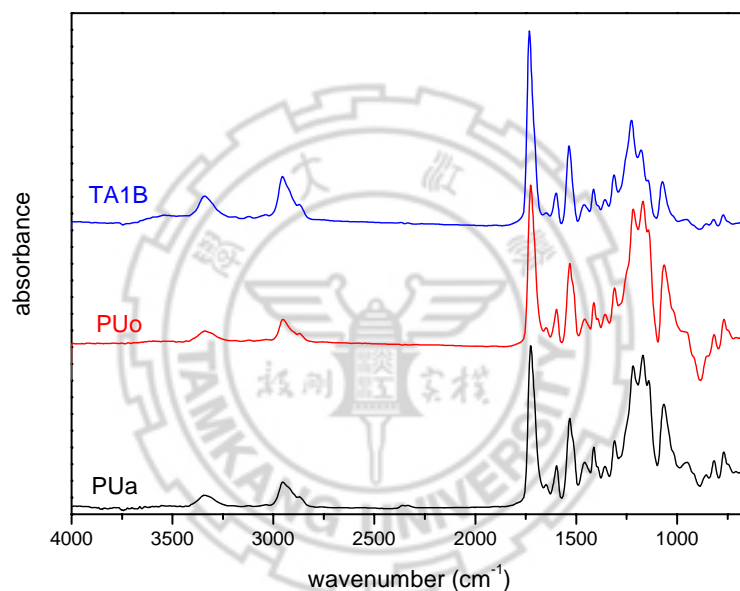


圖 4-1 TA1B、PUa 與 PUo 之 FT-IR 圖

比較 TA1B、PUa 與 PUo 可發現三個不同處：

- (1) PUa、PUo 的 1726、1531、1218、1170、1141、1066  $\text{cm}^{-1}$  等化學位移較偏右。
- (2) 在 1530  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收變寬。
- (3) 在 1170  $\text{cm}^{-1}$  和 1141  $\text{cm}^{-1}$  的吸收強度增強。

產生這三項變化可能的原因是使用了不同的鏈延長劑，圖 4-2 可以表示 PUa、PUo 與 TA1B 的差別，其中 Ar 表示芳香族官能基、R 表示脂肪族官能基。TA1B 只有①的 Urethane 官能基存在，而 PUa 和 PUo 分別還有②、③的 Urea 和



Urethane 官能基存在。而且合成過程的加熱可能造成 SH 上的氫和相鄰的氮鍵結形成④的形式。

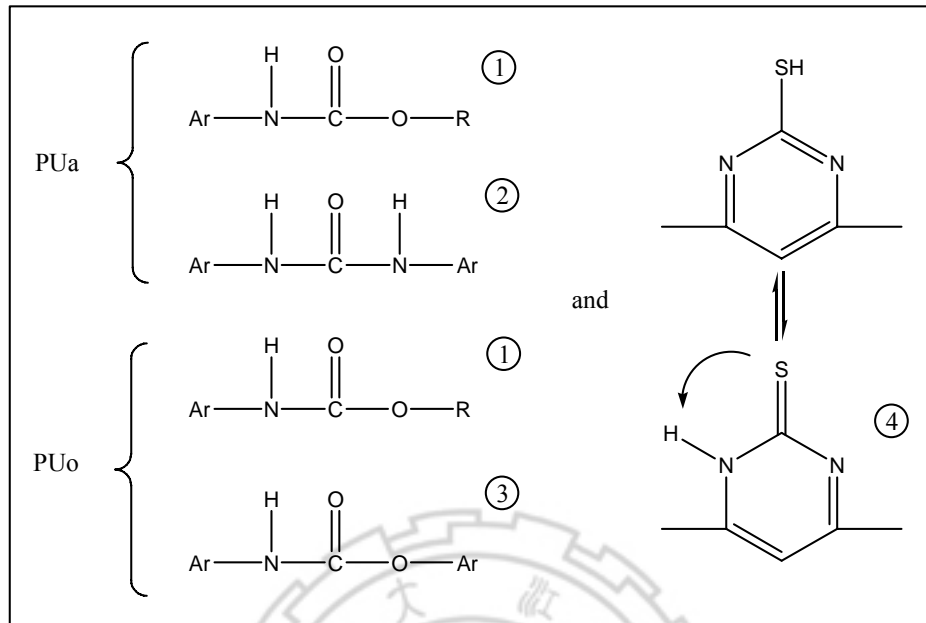


圖 4-2 PUa 和 PUo 所含官能基之分類

從 FT-IR 光譜圖可以確定 MDI 單體中  $2550\text{cm}^{-1}$  的 NCO 官能基消失，並產生了 Urethane 的官能基，如：N-H、C=O、C-O-C、C-N 等官能基。因此可以確定合成出的產物為聚胺基甲酸酯。

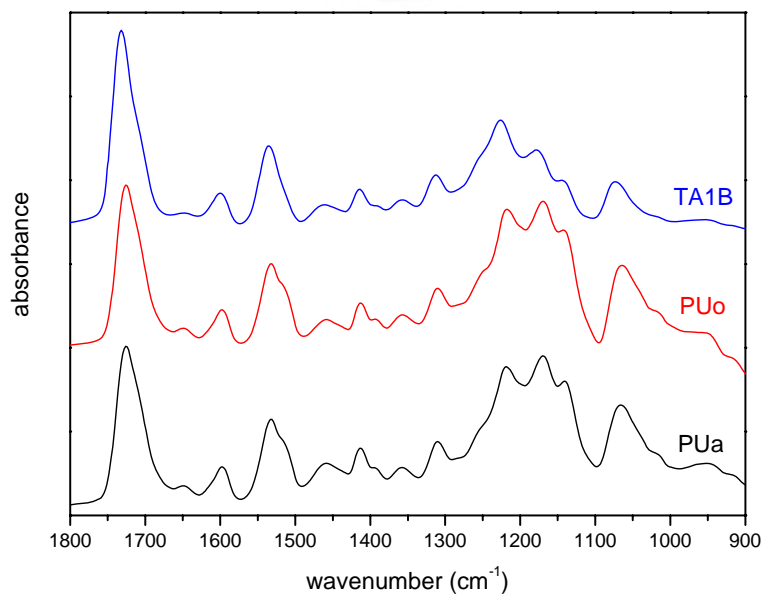


圖 4-3 TA1B、PUa 與 PUo 的 FT-IR 差異比較

表 4-1 PUa 和 PUo 吸收位置與官能基整理

PUa吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	PUo吸收峰 (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	結構來源
3342	3340	$\nu$ (N-H)	①+②+③+④
2952	2952	$\nu$ (C-H)	PTAd
1726	1726	$\nu$ (C=O)	PTAd
1706	1706	$\nu$ (C=O)	①+②+③
1596	1596	$\nu$ (C=C)	④+MDI
1531	1531	$\delta$ (N-H)	①+②+③
1511	1511	$\delta$ (N-H)	④
1218	1216	$\nu$ (C-N)	①+②+③
1170	1170	$\nu$ (C-N)	④+(C-O-C, PTAd)
1141	1141	$\nu$ (C=S)	④+(N-C-N)
1066	1064	$\nu$ (C-O)	①+③+PTAd



### 4-1-2 NMR 分析

圖 4-4 為 PUa 的  $^1\text{H-NMR}$  圖譜，化學位移和積分面積整理排列於表 4-2。從圖譜中的化學位移看出有 PTAd 和 MDI，但沒有 DAMP 的相關化學位移出現。我們以  $^1\text{H-NMR}$  圖譜的積分面積做定量分析，假設一個 MDI 分子上有 10 個氫；平均一個 PTAd 上有 81.6 個氫 $((16 \times 4.6) + 8)$ ，而 MDI 和 PTAd 的莫爾比是 3 比 2，所以理論的 PTAd/MDI 的比值為 5.44，實際的比值應為  $a+b+d/c+e+f = 42.81/7.89 = 5.42$ ，實際值很接近理論值，表示合成反應比例正確。

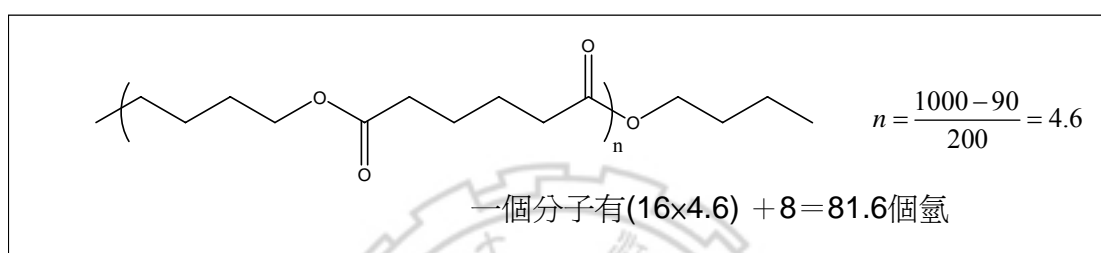


表 4-2 PUa 之 NMR 分析整理

化學位移(ppm)	積分值	氫原子位置	代號
1.51~1.64	21.38	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	a
2.28	9.62	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	b
3.77	1.56		c
4.0	11.81	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	d
7.09	3.21		e
7.33	3.12		f

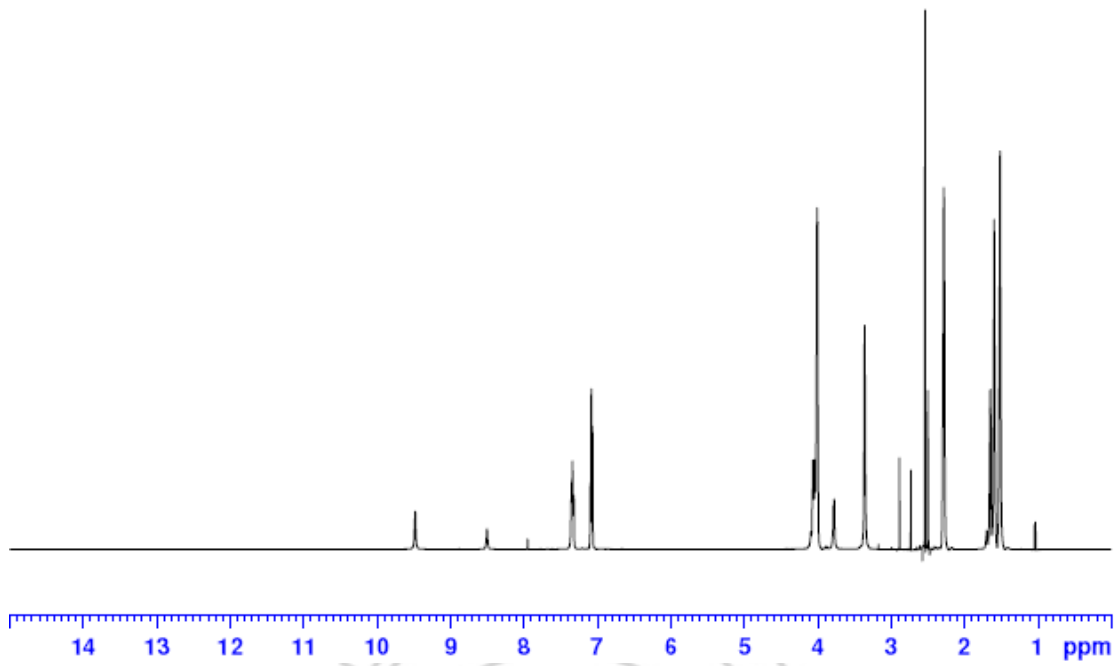


圖 4-4 PUa 之 NMR 圖

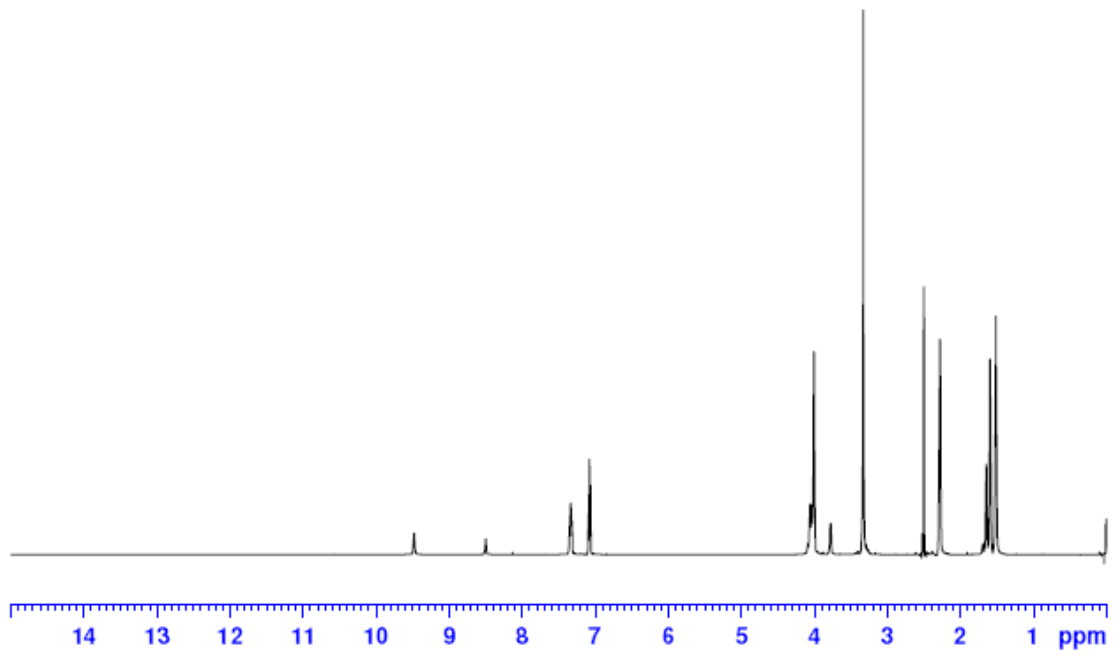
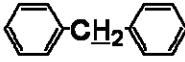
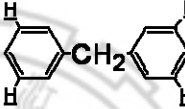
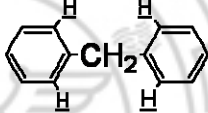


圖 4-5 PUo 之 NMR 圖

圖 4-5 是 PUo 的  $^1\text{H-NMR}$  圖譜，表 4-3 整理了 PUo 的化學位移和積分面積。實際 PTA<sub>d</sub>/MDI 的比值為  $43.28/8.29 = 5.22$ ，可發現合成的比例正確。

表 4-3 PUo 之 NMR 分析整理

化學位移(ppm)	積分值	氫原子位置	代號
1.51~1.64	21.65	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	a
2.28	9.77	$-\text{OC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$	b
3.77	1.74		c
4.0	11.86	$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}-$	d
7.09	3.33		e
7.33	3.22		f

#### 4-1-3 TGA 分析

圖 4-6 是 PUa、PUo 薄膜的熱重量分析結果，圖 4-7 是 PUa、PUo 的一次微分熱重量分析的結果。聚胺基甲酸酯主要有兩種裂解機構，第一段裂解是硬鏈段的胺基甲酸酯官能基被分解，又可分為二部份：(1)聚多元醇與二異氰酸鹽間的鍵結、(2)鏈延長劑與二異氰酸鹽間的鍵結；第二段則是軟鏈段的聚多元醇被裂解。

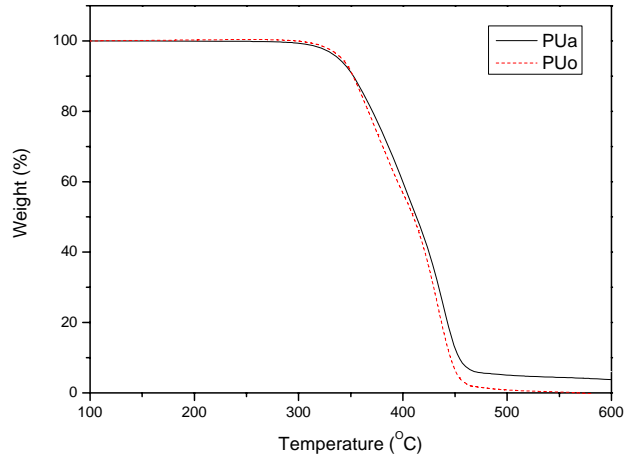


圖 4-6 PUa 與 PUo 之熱重分析圖

從一次微分熱重分析的實驗結果發現 PUa 的第一段熱裂解不明顯，PUo 的第一段熱裂解比較明顯，此現象可能的原因是 PUa 中 Urea 官能基的分子間作用力比較強；導致熱裂解所需要的能量變多，讓部分第一段熱裂解往高溫偏移，使得第一段熱裂解不明顯。

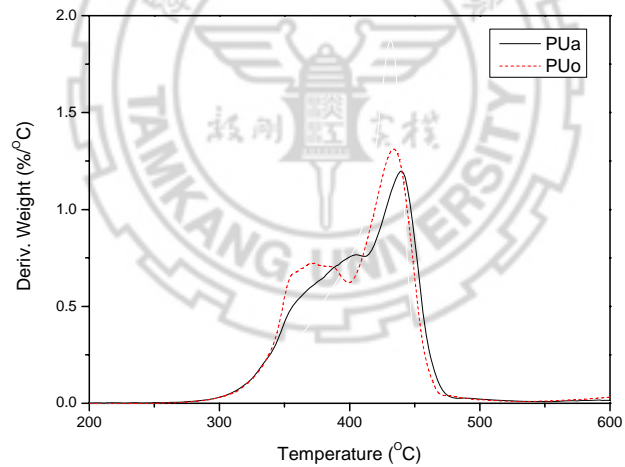


圖 4-7 PUa 與 PUo 一次微分熱重分析圖

表 4-4 整理 PUa、PUo 的熱裂解分析實驗結果，包括軟鏈段含量(SS)、熱裂解溫度( $T_d$ )、第一段最大熱裂解速率溫度( $T_{p,1}$ )、第二段最大熱裂解速率溫度( $T_{p,2}$ )、殘餘量(Residue)。從圖或表都可以發現不同的鏈延長劑對聚胺基甲酸酯的熱性質沒有太多的影響，這也可以從相似的 SS 和分子量得到印證。

表 4-4 PUa 與 PUo 之 TGA 分析結果整理

Code	SS (%)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>p,1</sub> (°C)	T <sub>p,2</sub> (°C)	Residue at 600°C (wt%)
PUa	69.13	339	---	430	3.7
			(---)	(---)	
PUo	69.09	340	371	433	0
			(37%)	(56%)	

#### 4-1-4 DSC 分析

聚胺基甲酸酯其結構是由硬鏈段與軟鏈段所組成，因此在熱性質測試中，可能會出現兩個玻璃轉移溫度(硬鏈段 T<sub>g,h</sub>；軟鏈段 T<sub>g,s</sub>)和兩個結晶熔點(硬鏈段 T<sub>m,h</sub>；軟鏈段 T<sub>m,s</sub>)，但由於不同的軟、硬鏈段分子結構的差異，在所有的測試中，上述的特徵溫度不一定會全部出現。

表 4-5 PUa 與 PUo 之熱性質分析結果

	DSC的T <sub>g</sub>	損失模數最大值	tan δ
PUa	-35.9 °C	-22.1 °C	-13.2 °C
PUo	-27.8 °C	-23.8 °C	-14.5 °C

表 4-5 分別列出 PUa、PUo 的 T<sub>g</sub> (由 DSC 測量得到)和損失模數最大值。DSC 的研究發現帶有側鏈的 PUa、PUo 沒有結晶熔點，此外也發現含側鏈的 PUa、PUo 較 TA1B 高的 T<sub>g</sub>，對於此現象的解釋是，短側鏈填滿自由體積造成 T<sub>g</sub> 的改變。

#### 4-1-5 DMA 分析

DMA 是用來測試材料對於週期性應力的回應情形，進一步研究高分子的黏彈性行為。從 DMA 中得到的儲存模數(storage modulus)為彈性特性及位能儲存的能力，即為動態機械強度的指標，可瞭解材料剛性、交聯程度、加工特性等性質。損失模數(loss modulus) 為黏滯特性的表現，其關係著當材料變形時，內部摩擦以熱散失掉能量的多寡。當高分子材料在低溫玻璃態時，高分子鏈糾纏在一起，並無足夠能量造成移動或摩擦，損失模數低；當溫度上升時，高分子鏈獲得能量開始解糾纏，相互移動造成內部摩擦，此時損失模數隨之增加；達到玻璃轉程溫度( $T_g$ )後，高分子鏈完全解糾纏而成黏滯狀，此時鏈間的摩擦開始減少，損失模數隨之下降。因此損失模數的最大值可視為一材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )。損失因子(loss factor,  $\tan \delta$ )是損失模數/儲存模數計算而得，若兩完全不相容(incompatible)的物質， $\tan \delta$  應該會相互分離，不會重疊；當兩材料完全相容(compatible)時， $\tan \delta$  則會重疊成一個尖銳的波峰；若為部分相容(semi-compatible)時，其  $\tan \delta$  阻尼峰會重疊成一較寬的波峰。

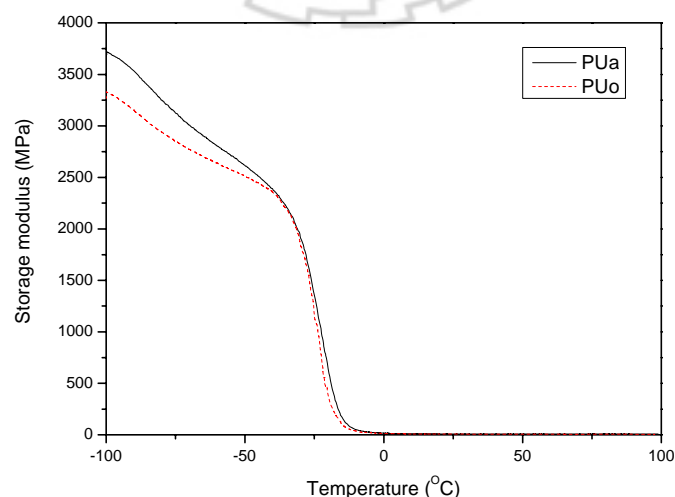


圖 4-8 PUa 與 PUo 之儲存模數對溫度的變化圖



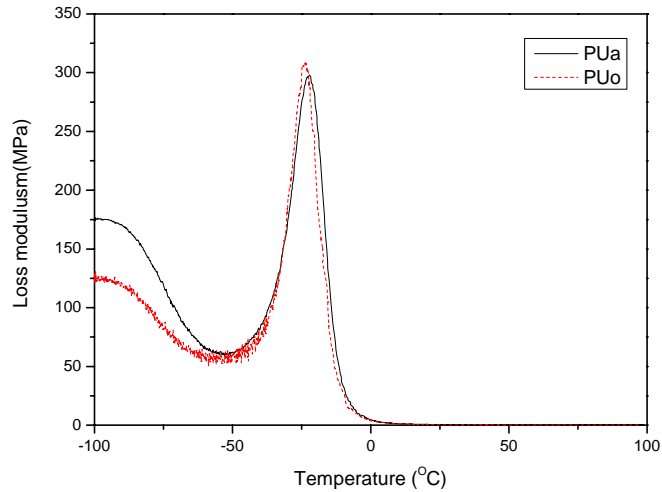


圖 4-9 PUa 與 PUo 之損失模數對溫度的變化圖

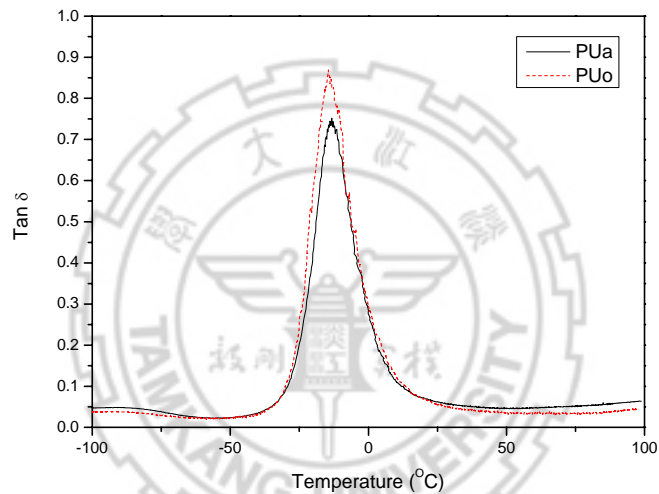


圖 4-10 PUa 與 PUo 之損失因子對溫度的變化圖

圖 4-8 是 PUa、PUo 儲存模數對溫度的變化圖；圖 4-9 是 PUa、PUo 損失模數對溫度的變化圖；圖 4-10 是 PUa、PUo 損失因子對溫度的變化圖，損失模數最大值和損失因子最大值整理於表 4-5。理論上二胺類鏈延長劑製作的聚胺基甲酸酯(PUa)儲存模數應高於二醇類鏈延長劑製作的聚胺基甲酸酯(PUo)。圖 4-9 中兩聚胺基甲酸酯的損失模數最大值分別為 $-22.1^{\circ}\text{C}$  (PUa)和 $-23.8^{\circ}\text{C}$  (PUo)，可視為材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )。與 DSC 的結果比較可作為重覆驗證材料的  $T_g$ ，而結果也顯示 DSC 和 DMA 分析材料的  $T_g$  相近。從圖 4-10 可看出 PUa、PUo 的  $\text{Tan } \delta$  尖銳，表示 PUa、PUo 的軟鏈段和硬鏈段之間較為相容。

#### 4-1-6 應力-應變分析

PU 結構中軟鏈段優異的伸縮性使材料具有良好彈性與伸長率；而硬鏈段由於結構較為剛硬，可賦與材料具有良好的抗張強度及硬度。藉由拉伸測試可了解材料的機械強度以調整軟、硬鏈段組成比例之變化來達到所需的物性。

圖 4-11 為 PUa 和 PUo 的拉力測試圖，PUa 和 PUo 於伸長量 400%之前是相同的，伸長量 400%之後兩 PU 的差異才展現出來，此現象因 PU 拉伸時會先拉伸軟鏈段，之後才拉伸硬鏈段[51-53]。圖中可以發現二醇鏈延長劑的 PUo 伸長量最長，在相同的伸長量下 PUa 因為有 Urea 基團，所以需要更多的力才能繼續拉長，而且最大拉伸長度較短。

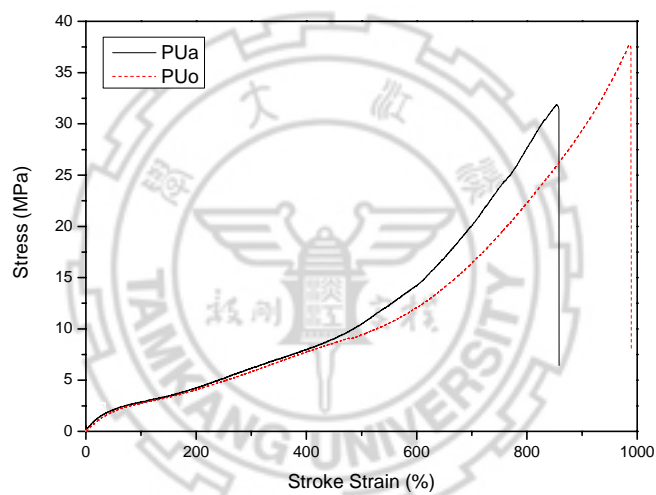


圖 4-11 PUa 與 PUo 之應力-應變圖

## 4-2 聚胺基甲酸酯複合材料 (PUa 系列)

### 4-2-1 FT-IR 分析

圖 4-12 是 PUa 及其不同金含量之奈米複合材料的 FT-IR 分析。由於金含量很少，所以四個不同金含量的複合材料沒有發現官能基吸收位置和官能基吸收強度的變化。

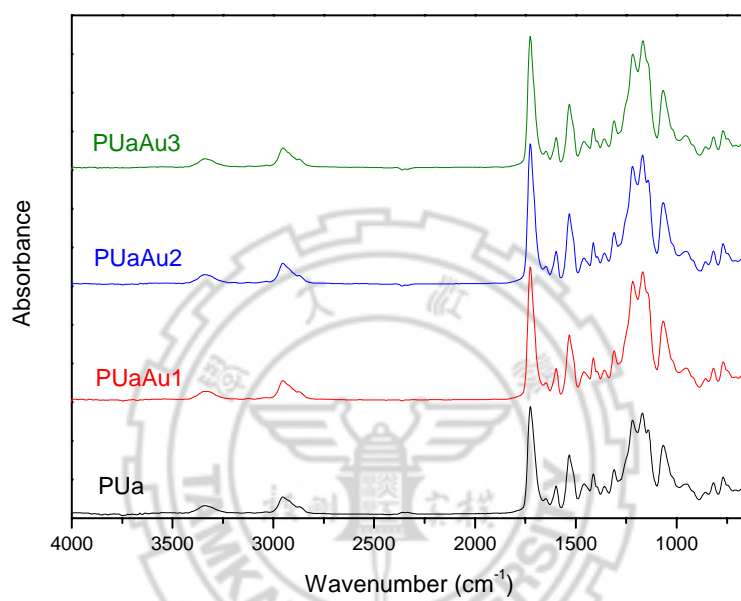


圖 4-12 PUa 及其複合材料之 FT-IR

#### 4-2-2 UV-Vis 分析

圖 4-13 是 PUa 及其不同含金量之奈米複合材料的 UV-Vis 吸收光譜圖。金在奈米尺度下會產生表面電漿共振效應，從吸收光譜圖中發現金含量越多吸收強度越強，而且最大吸收位置紅移(往長波長移動)，各奈米複合材料的吸收位置分別為 PUaAu1(525 nm)、PUaAu2(543 nm)、PUaAu3(547 nm)。

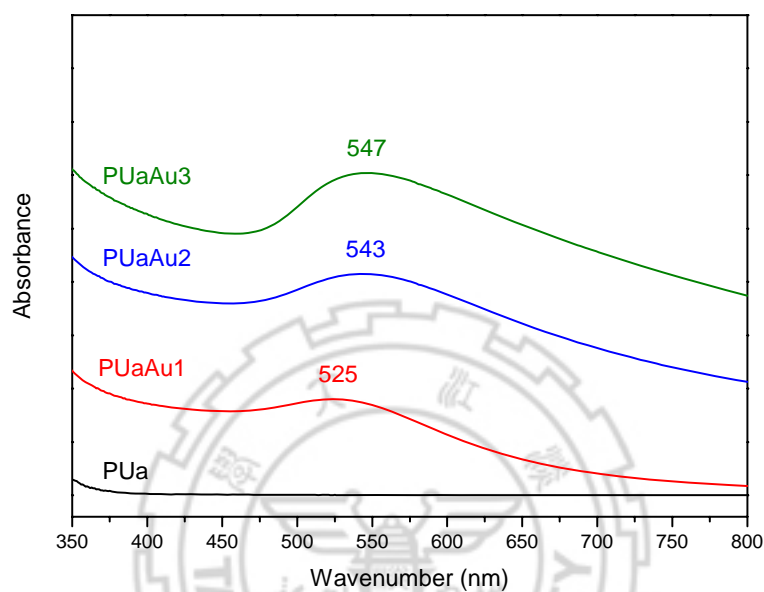


圖 4-13 PUa 及其奈米複合材料之 UV-Vis

此紅移現象是因為製作奈米複合材料的過程中加入金鹽溶液( $\text{HAuCl}_4$ )的濃度不同，濃度高讓化學還原後奈米級分散的金容易聚集，聚集成較大顆粒的金其表面電漿共振能量會改變，所以才造成吸收位置的改變。

### 4-2-3 SEM 分析

奈米複合材料中，有機相與無機相之間的相容性，對於整個複合材料之熱性質、機械性質均有極大的影響。本研究藉由 SEM 來觀察奈米金在複合材料中分佈情形及顆粒大小。圖 4-14、圖 4-15、圖 4-16 分別是 PUaAu1、PUaAu2、PUaAu3 的截面 FE-SEM 圖，金含量最少的奈米複合材料 SEM 圖中不容易找到奈米金的顆粒，而其他兩個金含量的複合材料都可以看出奈米金顆粒分佈的很均勻且沒有聚集的現象。這表示聚胺基甲酸酯可以保護和分散被還原出來的奈米金。

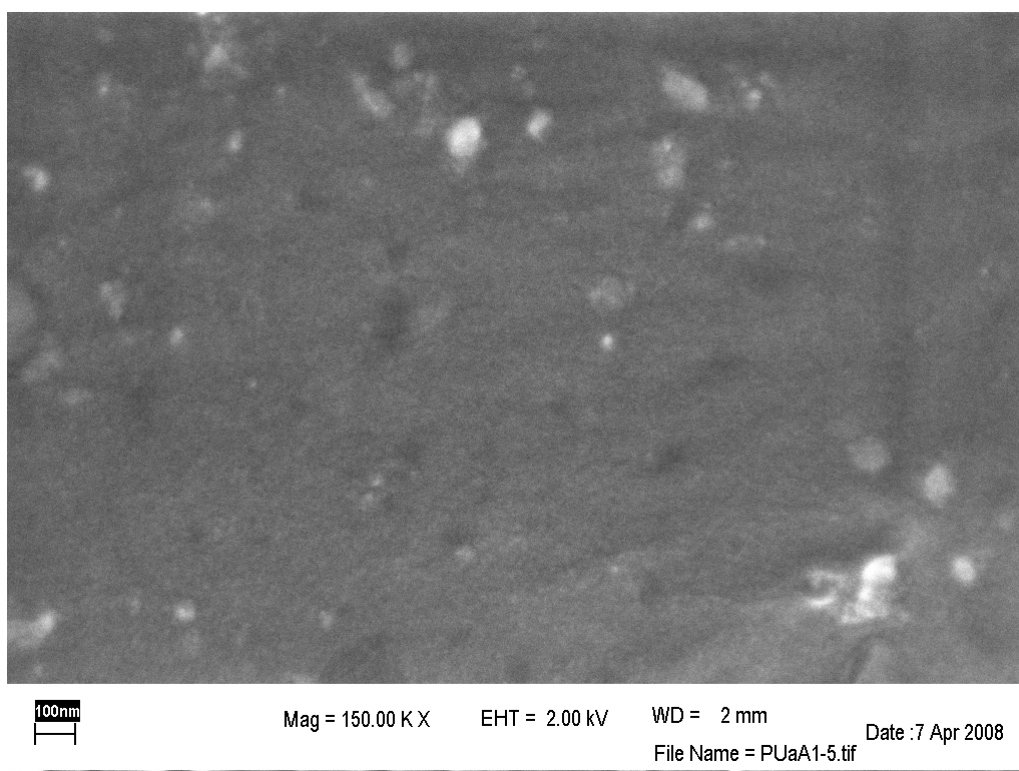


圖 4-14 PUaAu1 之 SEM 圖(圖中較大的白點為斷裂時造成的，並非金的聚集)

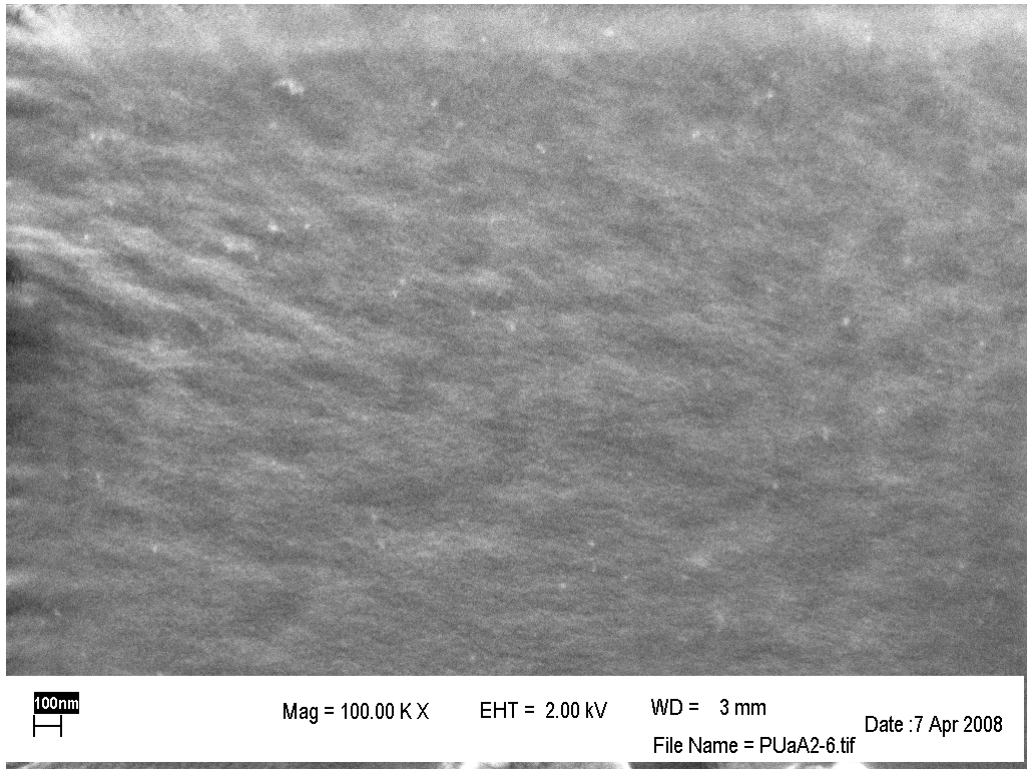


圖 4-15 PUaAu2 之 SEM 圖

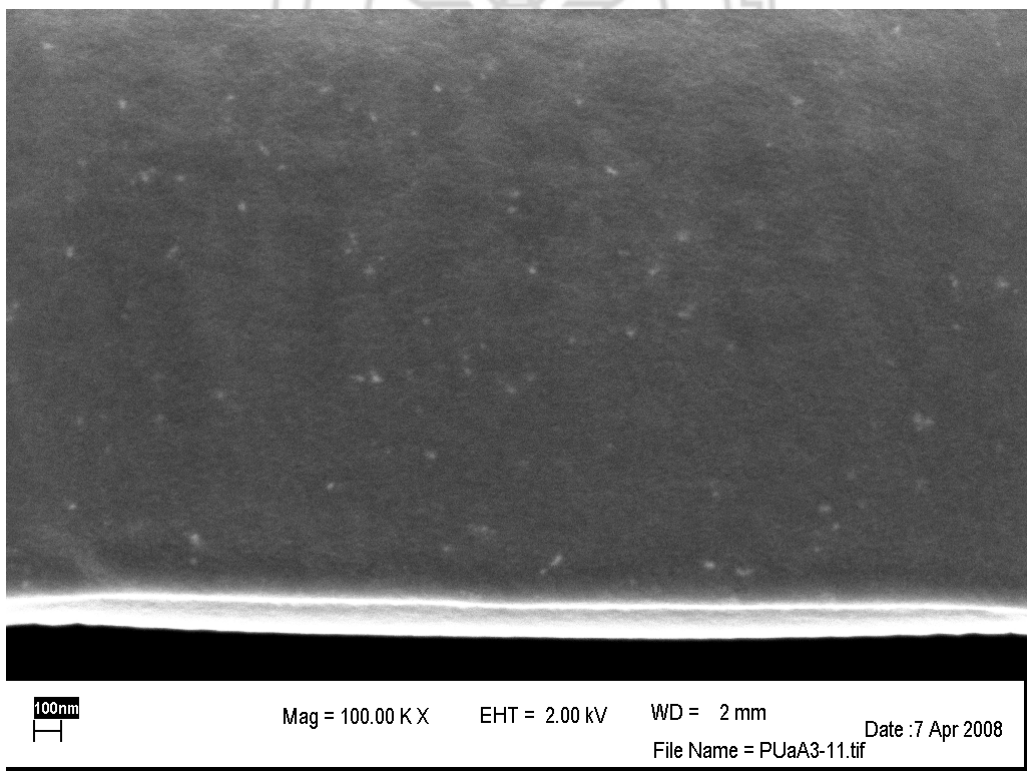


圖 4-16 PUaAu3 之 SEM 圖

#### 4-2-4 TEM 分析

圖 4-17、18、19 分別為 PUaAu1、PUaAu2、PUaAu3 的 TEM 圖，可以看出金的分散情形與其晶格相，可以看出金(111)的晶面和 FCC 的面心立方結構，證明 TEM 捕捉到的影像是奈米金粒子。三張圖比較後發現金的含量越多，越容易聚集；粒徑越大，大小分別為 PUaAu1 約 3 nm、PUaAu2 約 4 nm、PUaAu3 約 7 nm，此現象和 UV-Vis、FE-SEM 的結果相同。

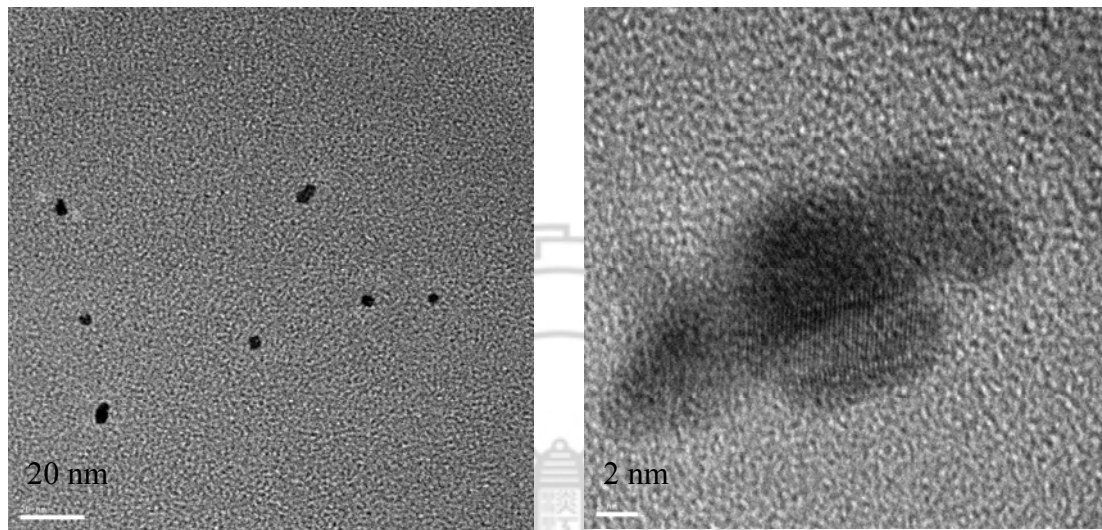


圖 4-17 PUaAu1 之 TEM

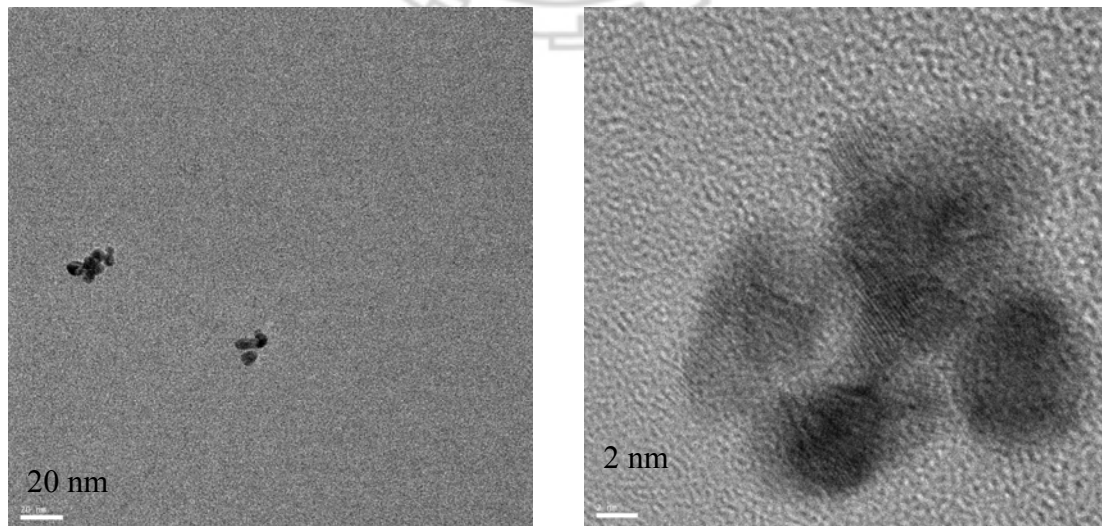


圖 4-18 PUaAu2 之 TEM

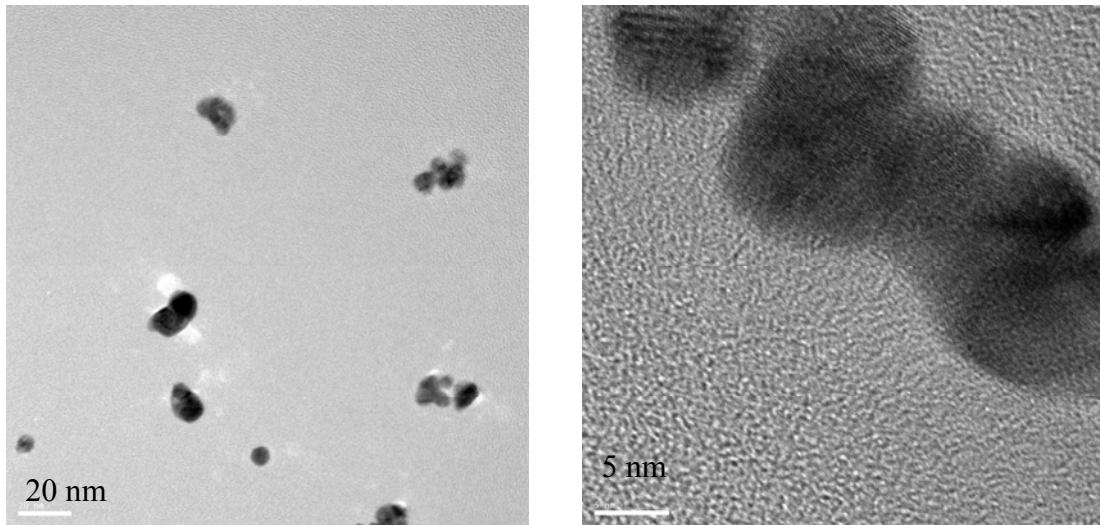


圖 4-19 PUaAu3 之 TEM

#### 4-2-5 NMR 分析

不同金含量之奈米複合材料做  $^1\text{H-NMR}$  分析，發現其化學位移和積分面積皆與 PUa 差不多，積分值整理於表 4-6。從化學位移和積分面積變化不大可以推論加入金並不會對 PU 的結構造成影響。

表 4-6 PUa 複合材料之積分值比較表

化學位移(ppm)	PUaAu1積分值	PUaAu2積分值	PUaAu3積分值
1.51~1.64	21.37	21.21	21.54
2.28	9.65	9.48	9.71
3.77	1.61	1.56	1.55
4.0	11.75	11.70	11.87
7.09	3.20	3.24	3.18
7.33	3.10	3.10	3.18
8.504	0.53	0.53	0.53
9.487	1.0	1.0	1.0



#### 4-2-6 TGA 分析

圖 4-20 為 PUa 及其不同金含量奈米複合材料的熱重量分析結果，圖 4-21 則為一次微分熱重量分析結果，將兩圖的結果整理於表 4-7。從熱重量分析圖可以看出金含量越多則最後殘餘量也會越多，但最後殘餘量卻比金本身的含量多。

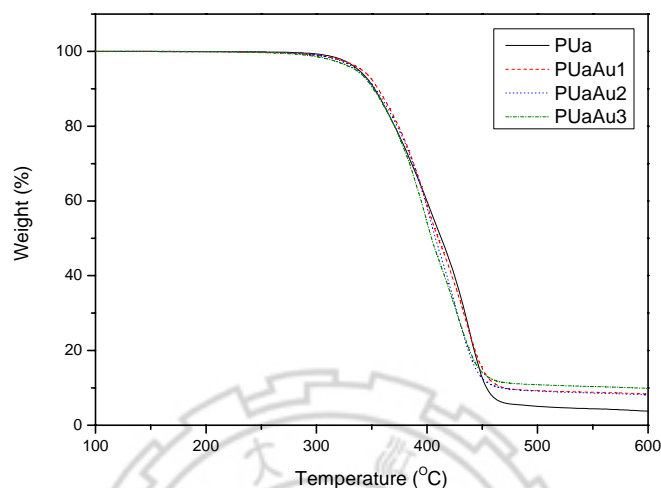


圖 4-20 PUa 及其複合材料之熱重分析圖

從一次微分熱重量分析圖可以發現第一段熱裂解和第二段熱裂解的重量比例會隨著金含量不同而改變，第一段熱裂解隨著金含量增加重量增加；第二段熱裂解隨著金含量增加重量減少。

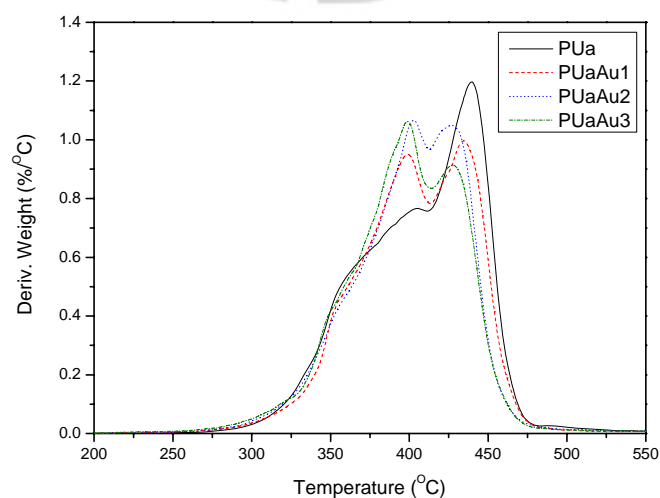


圖 4-21 PUa 及其複合材料之一次微分熱重分析圖

表 4-7 PUa 及其複合材料之 TGA 分析結果整理

	SS (wt%)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>p1</sub> (°C)	T <sub>p2</sub> (°C)	Residue at 600 °C (wt%)
PUa	69.13	339	--- (---)	430 (---)	3.7
PUaAu1	69.13	340	398.9 (47.78%)	434.5 (38.08%)	8.1
PUaAu2	69.13	337	403.1 (49.76%)	426.6 (36.24%)	8.1
PUaAu3	69.13	335	398.7 (54.33%)	427.5 (29.94%)	9.8

#### 4-2-7 DSC 分析

表 4-8 將 PUa 及其奈米複合材料的 DSC 測量數據整理編排。發現複合材料的 T<sub>g</sub> 都比較低，此現象推論是因為金的鍵結破壞了原本的氫鍵讓 T<sub>g</sub> 降低。

表 4-8 PUa 及其複合材料之熱性質分析結果

	DSC 的 T <sub>g</sub>	損失模數最大值	tan δ
PUa	-35.9 °C	-22.1 °C	-13.2 °C
PUaAu1	-25.9 °C	-26.3 °C	-17.5 °C
PUaAu2	-25 °C	-25.4 °C	-16.7 °C
PUaAu3	-26.2 °C	-25 °C	-17.2 °C

#### 4-2-8 DMA 分析

圖 4-22 是 PUa 及其不同金含量奈米複合材料儲存模數對溫度的變化圖；圖 4-23 是 PUa 及其不同金含量奈米複合材料損失模數對溫度的變化圖；圖 4-24 是 PUa 及其不同金含量奈米複合材料損失因子對溫度的變化圖。

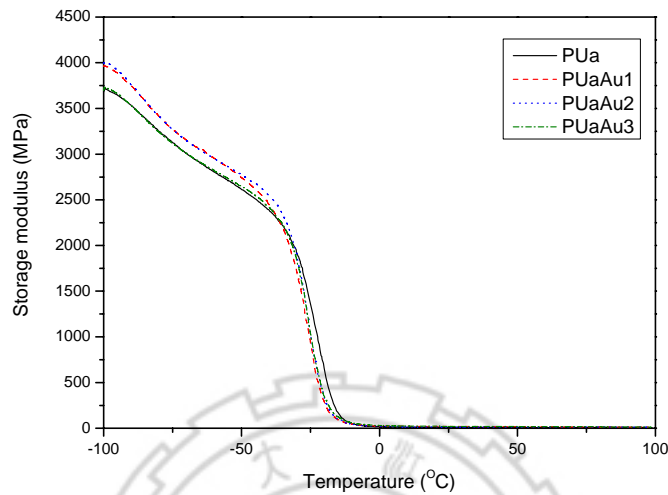


圖 4-22 PUa 及其複合材料之儲存模數

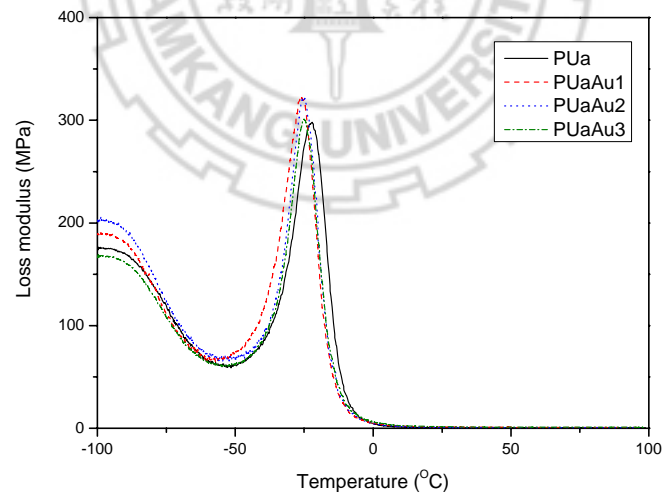


圖 4-23 PUa 及其複合材料之損失模數

從損失模數的最大值可以發現加入金的複合材料之  $T_g$  比純 PU 低，但降低的幅度很小，損失模數的數值整理於表 4-8。而圖 4-24 可以看出加入金依然維持尖銳的峰，表示複合材料中的有機相(PU)和無機相(nano-Au)有良好的相容性。

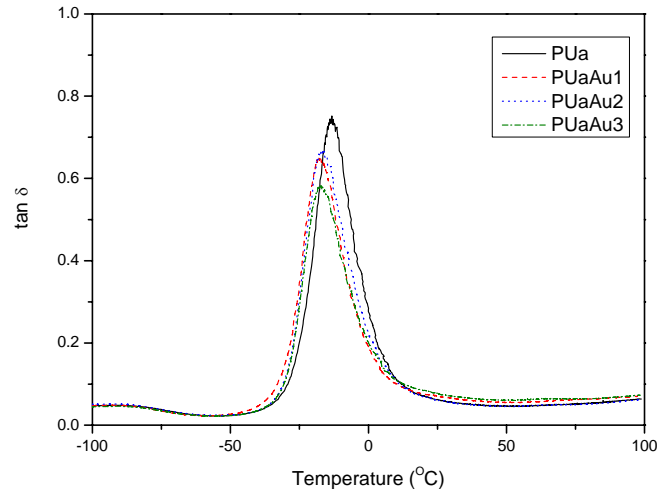


圖 4-24 PUa 及其複合材料之損失因子



#### 4-2-9 應力-應變分析

圖 4-25 為 PUa 及其奈米複合材料的拉力測試圖，並將其詳細數據整理於表 4-9，從圖中可以發現：

- (1) 金含量最少的 PUaAu1 拉伸量最長。
- (2) 相同伸長量下複合材料所需要的 stress 都比 PUa 少。
- (3) 伸長量於 400% 以上奈米金的效果才明顯。

這些現象的解釋為，奈米金和 PU 的硬鏈段產生化學鍵結，破壞了硬鏈段原本的氫鍵，而伸長量 400% 以下應為軟鏈段、400% 以上為硬鏈段，所以 400% 以上才顯現的出奈米金的影响。

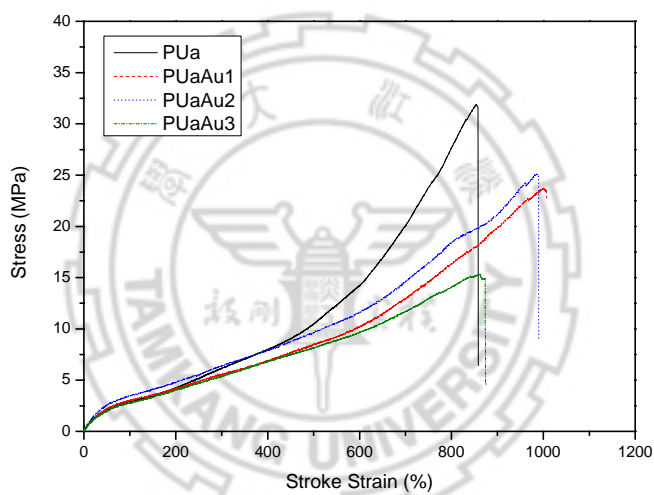


圖 4-25 PUa 及其複合材料之應力-應變圖

表 4-9 PUa 及其奈米複合材料之機械性質整理

Code	Stress (MPa)		Strain max. (MPa)
	400%	800%	
PUa	7.99	27.62	31.89
PUaAu1	6.83	16.34	23.73
PUaAu2	7.93	18.4	25.11
PUaAu3	6.82	14.06	15.32

### 4-3 聚胺基甲酸酯複合材料 (PUo 系列)

#### 4-3-1 FT-IR 分析

圖 4-26 是 PUo 及其不同金含量之奈米複合材料的 FT-IR 分析。由於金含量少，所以將四個不同金含量的複合材料沒有發現官能基吸收位置和官能基吸收強度的變化。

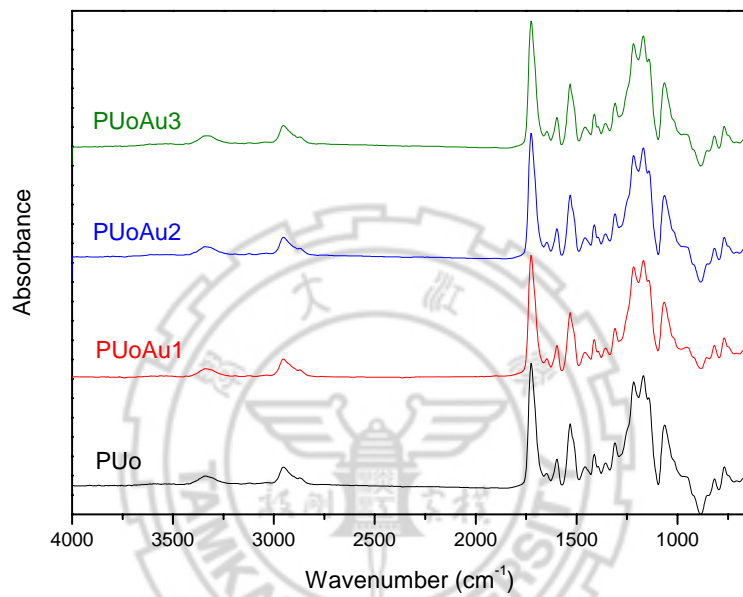


圖 4-26 PUo 及其複合材料之 FT-IR

### 4-3-2 UV-Vis 分析

圖 4-27 是 PUo 及其不同含量之奈米複合材料的 UV-Vis 吸收光譜圖。金在奈米尺度下會產生表面電漿共振效應，從吸收光譜圖中發現金含量越多吸收強度越強，而且最大吸收位置紅移(往長波長移動)，各奈米複合材料的吸收位置分別為 PUoAu1 (513 nm)、PUoAu2 (531 nm)、PUoAu3 (543 nm)。

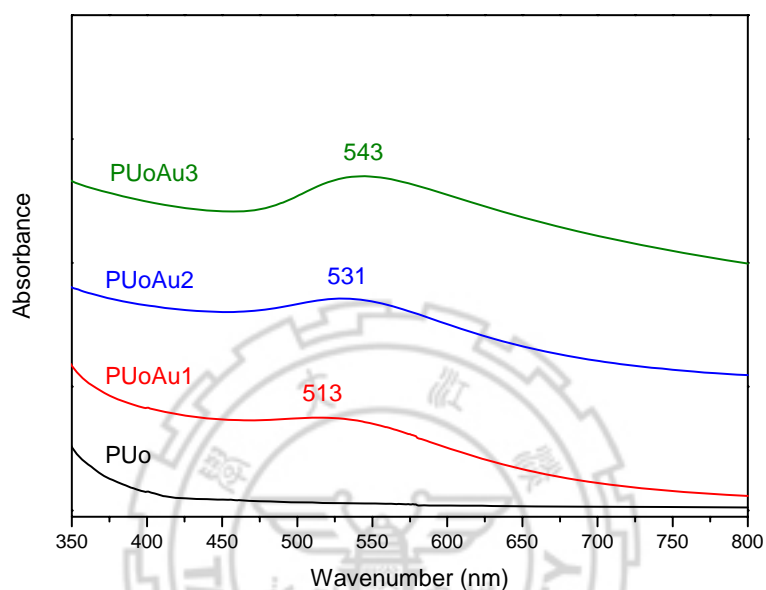


圖 4-27 PUo 及其複合材料之 UV-Vis

此紅移現象是因為製作奈米複合材料的過程中加入金鹽溶液( $\text{HAuCl}_4$ )的濃度不同，濃度高讓化學還原後奈米級分散的金容易聚集，聚集成較大顆粒的金其表面電漿共振能量會改變，所以才造成吸收位置的改變。

### 4-3-3 SEM 分析

奈米複合材料中，有機相與無機相之間的相容性，對於整個複合材料之熱性質、機械性質均有極大的影響。本研究藉由 SEM 來觀察奈米金在複合材料中分佈情形及顆粒大小。圖 4-28、圖 4-29、圖 4-30 分別是 PUoAu1、PUoAu2、PUoAu3 的截面 FE-SEM 圖，金含量最少的奈米複合材料 SEM 圖中不容易找到奈米金的顆粒，而其他兩個金含量的複合材料都可以看出奈米金顆粒分佈的很均勻且沒有聚集的現象。這表示聚胺基甲酸酯可以保護和分散被還原出來的奈米金。

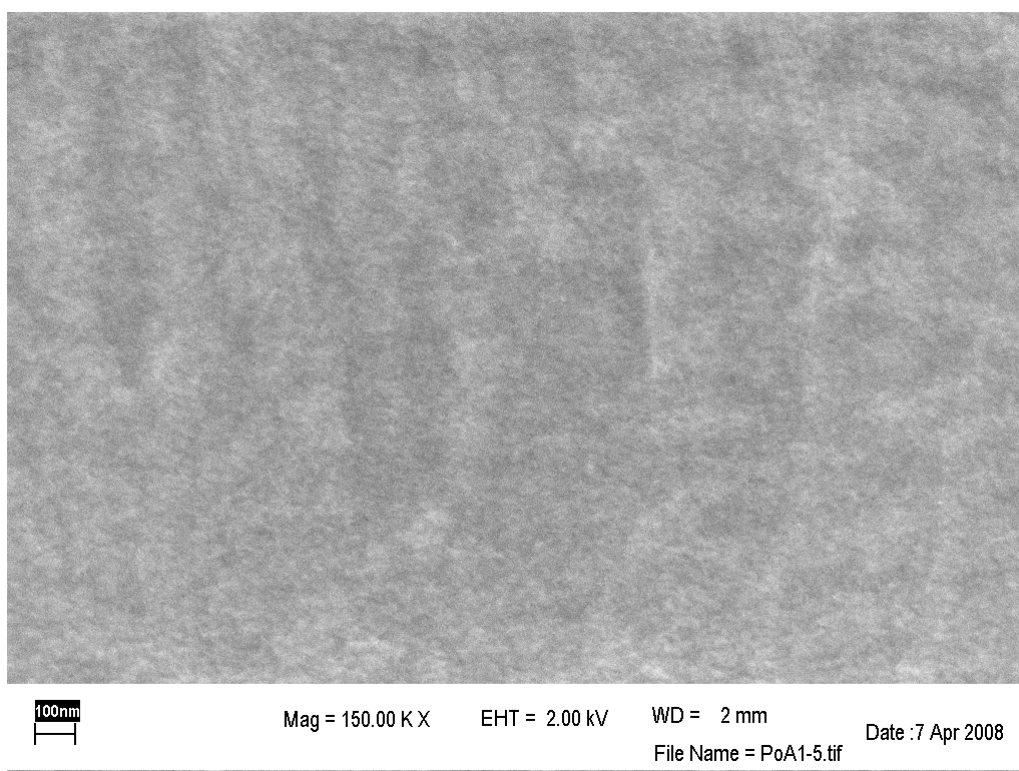


圖 4-28 PUoAu1 之 SEM 圖



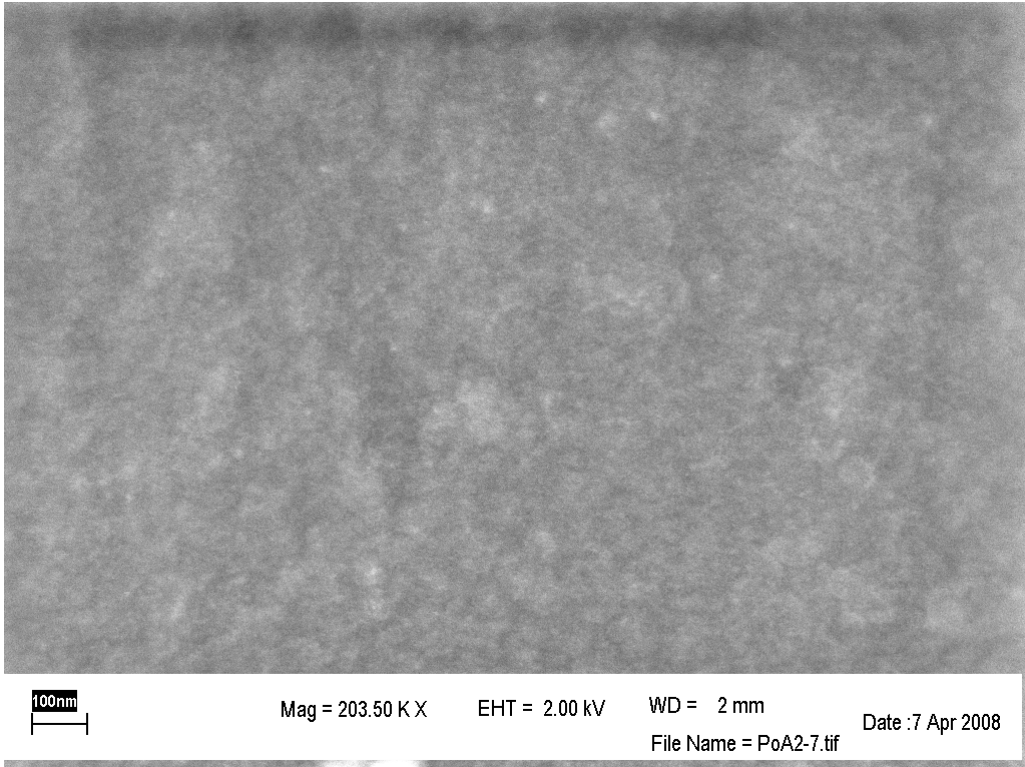


圖 4-29 PUoAu2 之 SEM 圖

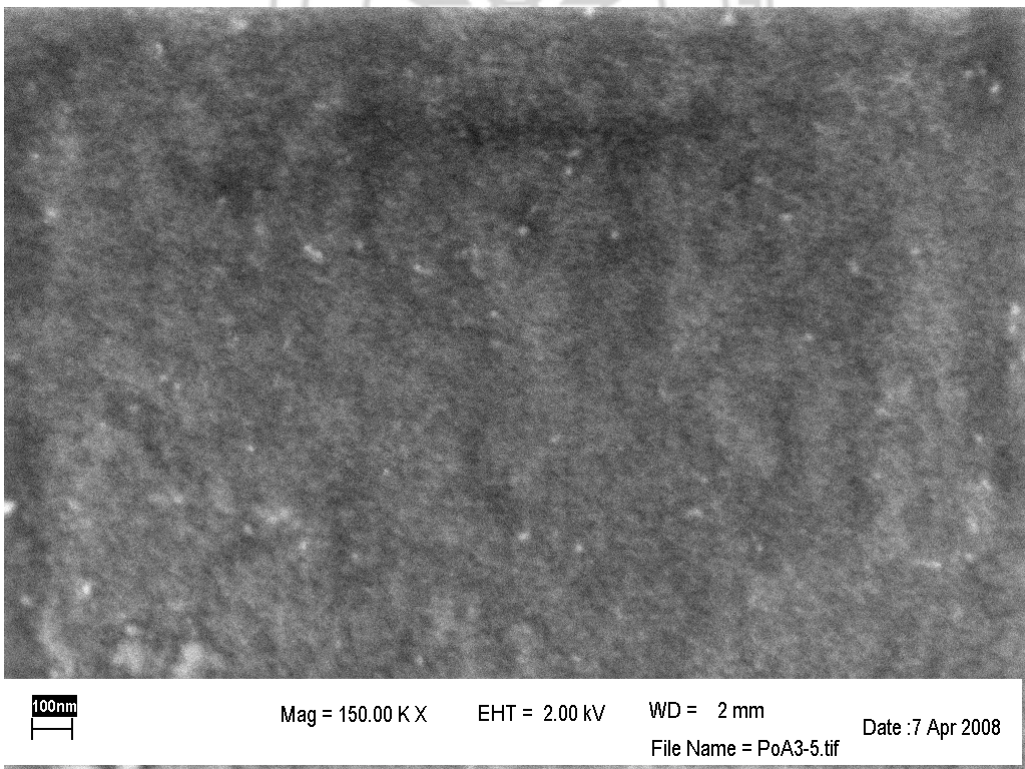


圖 4-30 PUoAu3 之 SEM 圖

#### 4-3-4 TEM 分析

圖 4-31、32、33 分別為 PUoAu1、PUoAu2、PUoAu3 的 TEM 圖，可以看出金的分散情形與其晶格相，可以看出金(111)的晶面和 FCC 的面心立方結構，證明 TEM 捕捉到的影像是奈米金粒子。三張圖比較後發現金的含量越多，越容易聚集；粒徑越大，大小分別為 PUoAu1 約 5 nm、PUoAu2 約 8 nm、PUoAu3 約 10 nm，此現象和 UV-Vis、FE-SEM 的結果相同。

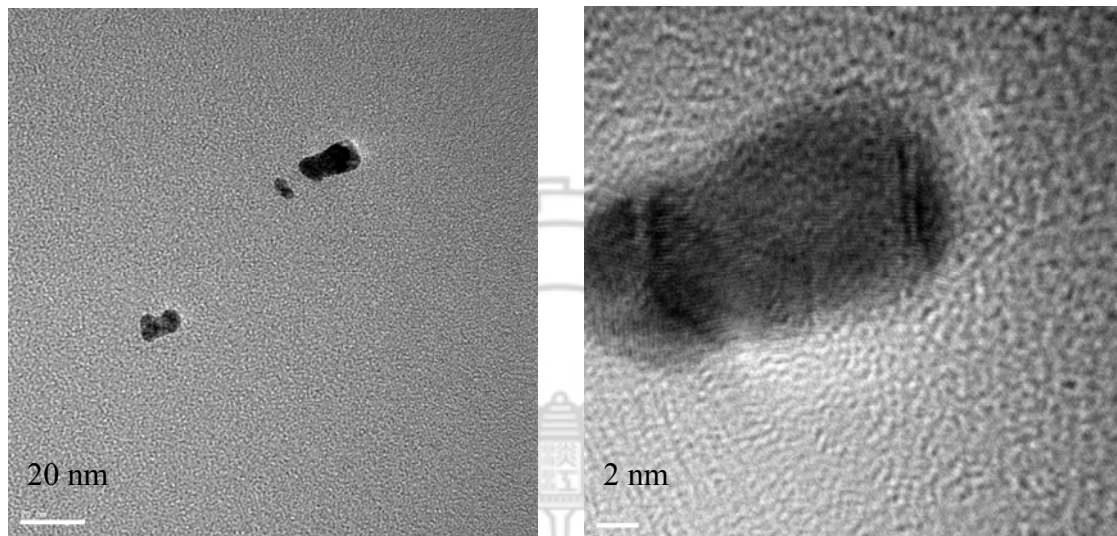


圖 4-31 PUoAu1 之 TEM

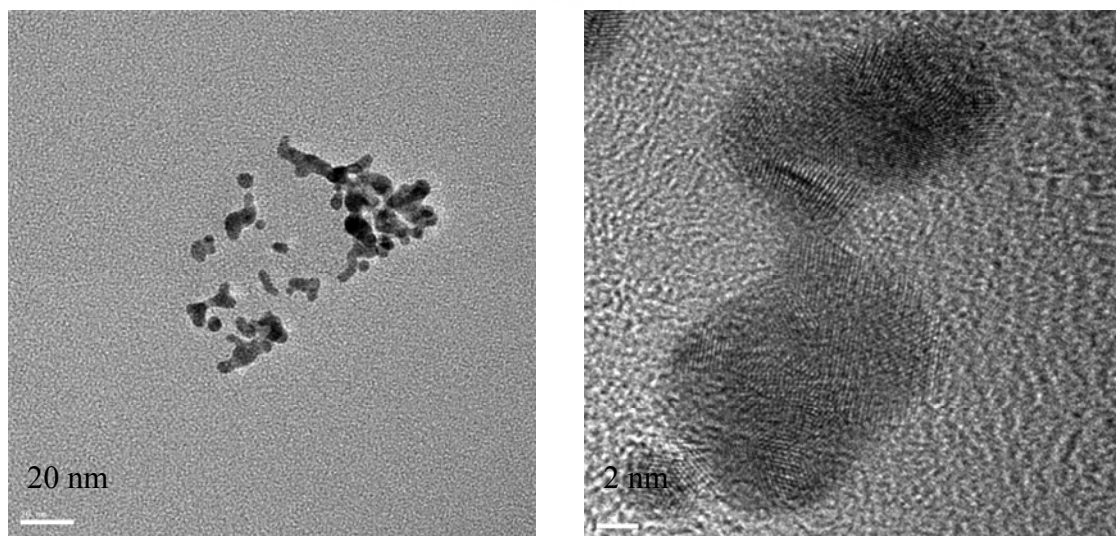


圖 4-32 PUoAu2 之 TEM

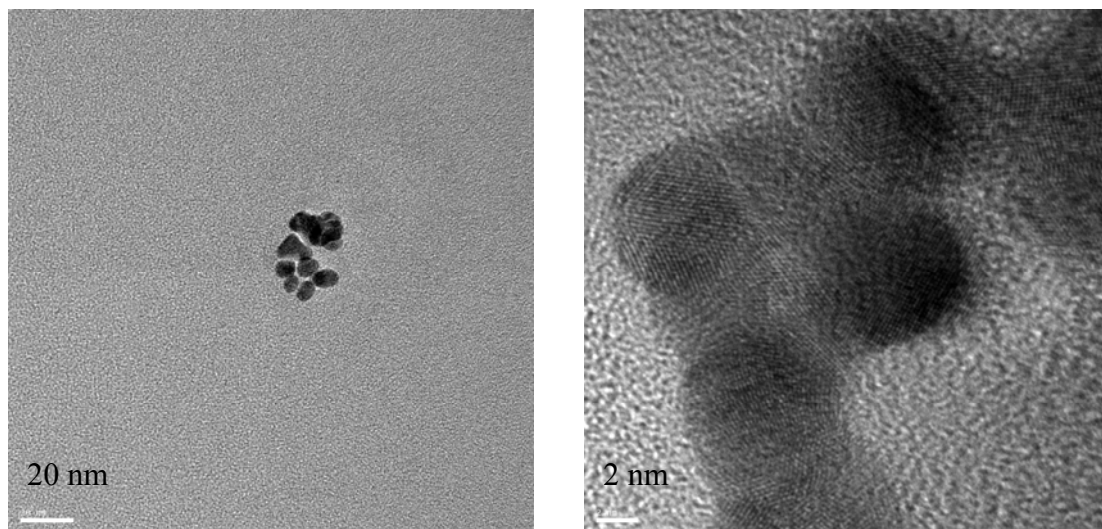


圖 4-33 PUoAu3 之 TEM

#### 4-3-5 NMR 分析

不同金含量之奈米複合材料做  $^1\text{H-NMR}$  分析，發現其化學位移和積分面積皆與 PUo 差不多，積分值整理於表 4-10。從化學位移和積分面積變化不大可以推論加入金並不會對 PU 的結構造成影響。

表 4-10 PUo 複合材料之積分值比較表

化學位移(ppm)	PUoAu1積分值	PUoAu2積分值	PUoAu3積分值
1.51~1.64	21.58	21.55	22.49
2.28	9.70	9.72	10.04
3.77	1.67	1.65	1.66
4.0	11.81	11.78	12.34
7.09	3.29	3.26	3.38
7.33	3.22	3.19	3.31
8.504	0.57	0.58	0.55
9.487	1.0	1.0	1.0

### 4-3-6 TGA 分析

圖 4-34 為 PUo 及其不同金含量奈米複合材料的熱重量分析結果，圖 4-35 則為一次微分熱重量分析結果，將兩圖的結果整理於表 4-11。從熱重量分析圖可以看出金含量越多則最後殘餘量也會越多，但最後殘餘量卻比金本身的含量多。

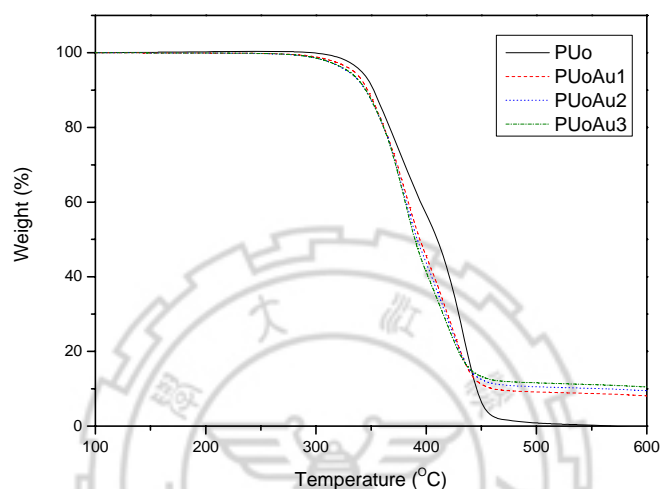


圖 4-34 PUo 及其複合材料之熱重分析圖

從一次微分熱重量分析圖可以發現第一段熱裂解和第二段熱裂解的重量比例會隨著金含量不同而改變，第一段熱裂解隨著金含量增加重量增加；第二段熱裂解隨著金含量增加重量減少。

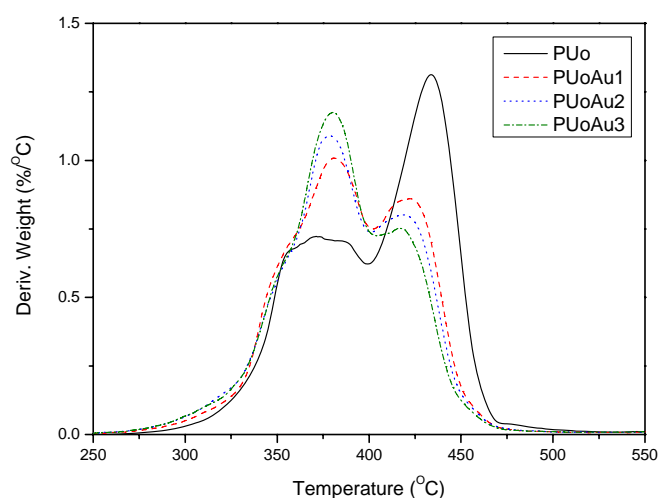


圖 4-35 PUo 及其複合材料之一次微分熱重分析圖

表 4-11 PUo 及其複合材料之 TGA 分析結果整理

	SS (wt%)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>p1</sub> (°C)	T <sub>p2</sub> (°C)	Residue at 600°C (wt%)
PUo	69.09	340	371 (37.17%)	433 (56.21%)	0
PUoAu1	69.09	333	381 (51%)	422 (34.85%)	8.1
PUoAu2	69.09	328	378 (52.19%)	418 (32.2%)	9.4
PUoAu3	69.09	329	380 (56.91%)	416 (26.47%)	10.4

#### 4-3-7 DSC 分析

表 4-12 將 PUo 及其奈米複合材料的 DSC 測量數據整理編排。發現複合材料的 T<sub>g</sub> 都比較低，此現象推論是因為金的鍵結破壞了原本的氫鍵讓 T<sub>g</sub> 降低。

表 4-12 PUo 及其複合材料之熱性質分析結果

	DSC 的 T <sub>g</sub>	損失模數最大值	tan δ
PUo	-27.8 °C	-23.8 °C	-14.5 °C
PUoAu1	-27.7 °C	-25.3 °C	-15.4 °C
PUoAu2	-28.2 °C	-24.9 °C	-15.8 °C
PUoAu3	-28.3 °C	-24.3 °C	-16.8 °C

#### 4-3-8 DMA 分析

圖 4-36 是 PUo 及其不同金含量奈米複合材料儲存模數對溫度的變化圖；圖 4-37 是 PUo 及其不同金含量奈米複合材料損失模數對溫度的變化圖；圖 4-38 是 PUo 及其不同金含量奈米複合材料損失因子對溫度的變化圖。

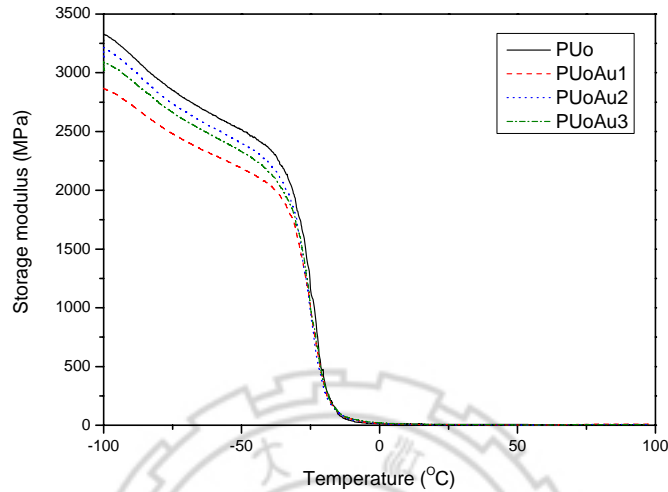


圖 4-36 PUo 及其複合材料之儲存模數

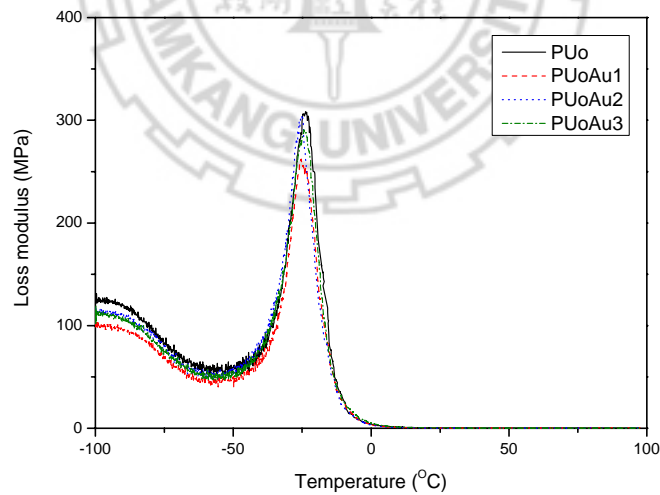


圖 4-37 PUo 及其複合材料之損失模數

從損失模數的最大值可以發現加入金的複合材料之  $T_g$  比純 PU 低，但降低的幅度很小，損失模數的數值整理於表 4-12。而圖 4-38 可以看出加入金依然維持尖銳的峰，表示複合材料中的有機相(PU)和無機相(nano-Au)有良好的相容性。

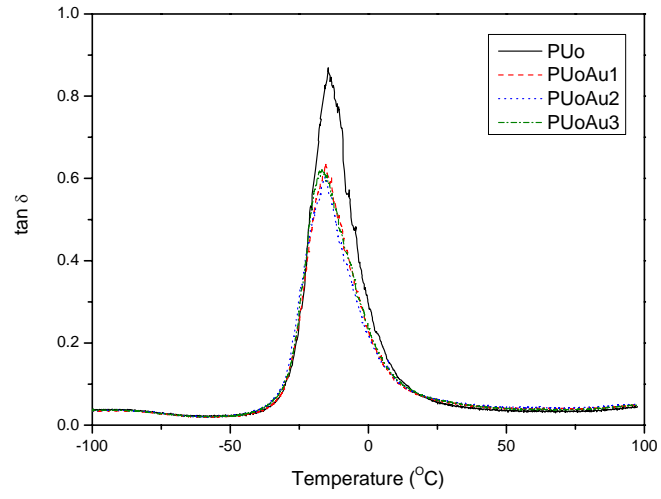


圖 4-38 PUo 及其複合材料之損失因子



### 4-3-9 應力-應變分析

圖 4-39 為 PUo 及其奈米複合材料的拉力測試圖，並將其詳細數據整理於表 4-13，從圖中可以發現：

- (1) 金含量最少的 PUoAu1 拉伸量最長。
- (2) 相同伸長量下複合材料所需要的 stress 都比 PUo 少。
- (3) 伸長量於 400% 以上奈米金的效果才明顯。

這些現象的解釋為，奈米金和 PU 的硬鏈段產生化學鍵結，破壞了硬鏈段原本的氫鍵，而伸長量 400% 以下應為軟鏈段、400% 以上為硬鏈段，所以 400% 以上才顯現的出奈米金的影响。

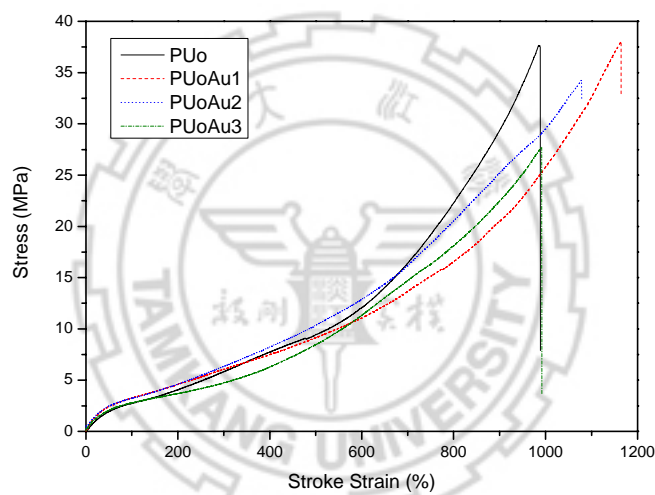


圖 4-39 PUo 及其奈米複合材料之應力-應變圖

表 4-13 PUo 及其奈米複合材料之機械性質整理

Code	Stress (MPa)		Strain max. (MPa)
	400%	800%	
PUo	7.72	22.29	37.65
PUoAu1	7.48	16.55	38.04
PUoAu2	8.22	20.51	34.26
PUoAu3	6.28	18.1	27.73



## 第五章 結論

- (1) 由 UV-Vis 的結果可以確定，本研究之聚胺基甲酸酯可保護奈米金不發生嚴重聚集，讓金保持在奈米等級的分散，而且可以依照比例改變奈米金的大小。
- (2) 理論上預測本研究的聚胺基甲酸酯是含有硫醇基團側鏈的，而帶有側鏈的 PU 通常都不容易結晶，這和 DSC 分析難以鑑定出聚胺基甲酸酯的結晶溫度( $T_m$ )的結果吻合。
- (3) 一般認為奈米金會以交聯點的角色存在於複合材料中，但是拉伸實驗中含有金的聚胺基甲酸酯複合材料卻沒有交聯應該發生的現象，因此我們認為本研究的奈米金沒有交聯。
- (4) 從 TGA 分析結果發現 PUa、PUo 及其奈米金複合材料的第一、二段最大熱裂解速率溫度相近，但裂解的重量不同，硬鏈段部份隨著金含量增加裂解的重量越多；軟鏈段部份隨著金含量增加裂解的重量越少。

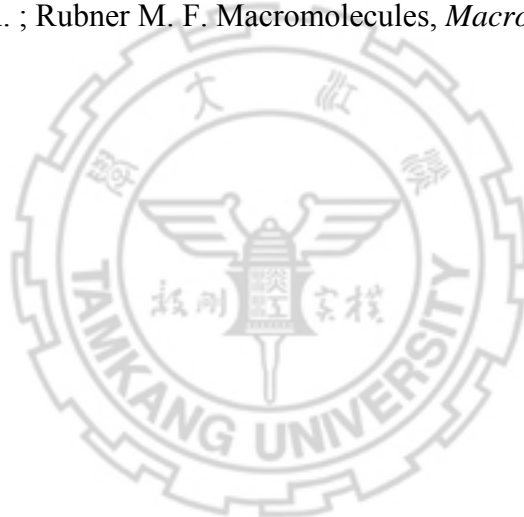
## 參考文獻

- 1 Randall, D.; Lee, S. *The Polyurethanes book*, Wiley, 2002.
- 2 Bonart, R. J. *Macromol Sci. Phys. B* 1968, 2, 115.
- 3 Koberstein, J. T.; Leung, L. M. *Macromolecules* 1992, 25, 6205.
- 4 Koberstein, J. T.; Galambos, L. M. *Macromolecules* 1992, 25, 6195.
- 5 顏明雄、張昌榮，*化工技術*第 13 卷第 3 期，2005。
- 6 伊邦躍、張勁燕，「奈米時代」，五南出版社，2002。
- 7 「奈米材料」，國科會科資中心，2003。
- 8 「奈米材料的特性與應用實驗手冊」，中原大學物理系，2004。
- 9 蔡嬪嬪，「奈米科技發展現況與前景」，工研院奈米科技研發中心，2004。
- 10 王崇仁，「神奇的奈米科技」，2002。
- 11 曹茂盛、關長斌及徐甲強，*奈米材料導論* (2002).
- 12 賴耿陽，*聚脲脂樹脂PU原理與實用*，復漢出版社，1979。
- 13 Hong Tan, Min Guo, Rongni Du, Xingyi Xie, Jiehua Li, Yinping Zhong, Qiang Fu. *Polymer*. 2004, 45, 1647
- 14 Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 2258.
- 15 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 801.
- 16 Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C. J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* 1998, 14, 17.
- 17 Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4212.

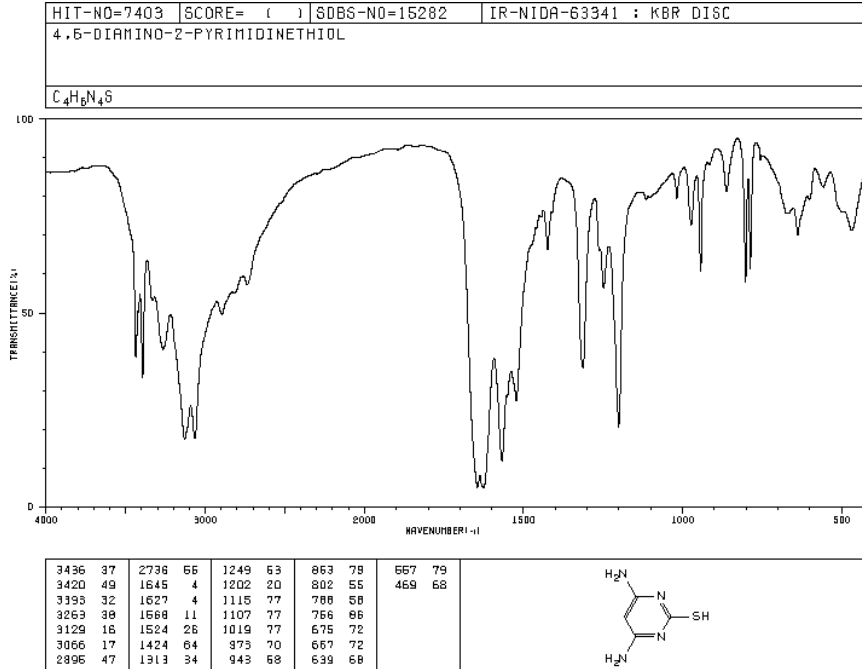
- 18 Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 9175.
- 19 Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 1906.
- 20 Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 1655.
- 21 Green, M.; O'Brien, P. *Chem. Commun.* 2000, 183.
- 22 Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 12890.
- 23 Maye, M. M.; Chun, S. C.; Han, L.; Rabinovitch, D.; Zhong, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 4958.
- 24 Buining, P. A.; Humbel, B. M.; Philipse, A. P.; Verkleij, A. *J. Langmuir* 1997, *13*, 3921.
- 25 Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* 1998, *22*, 1179.
- 26 Hayat, M. A., Ed. *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications*; Academic Press: New York, 1989.
- 27 Walker, C. H.; St John, J. V.; Wisian-Neilson, P. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 3846.
- 28 Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Sutton, M.; Mochrie, S. G. J.; Lurio, L. B.; Ruhm, A.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 10411.
- 29 Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Lennox, R. B. *Langmuir* 2004, *20*, 2867.
- 30 Shimmin, R. G.; Schoch, A. B.; Braun, P. V. *Langmuir* 2004, *20*, 5613.
- 31 Gandubert, V. J.; Lennox, R. B. *Langmuir* 2005, *21*, 6532.

- 32 Huang, H. M.; Chang, C. Y.; Liu, I. C.; Tsai, H. C.; Lai, M. K.;  
Tsiang, R. C. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, *43*, 4710.
- 33 Spatz, J. P.; Roescher, A.; Moller, M. G. *Adv. Mater.* 1996, *8*, 337.
- 34 Selvan, S. T.; Spatz, J. P.; Klock, H. A.; Moller, M. *Adv. Mater.* 1998,  
*10*, 132.
- 35 Jordan, R.; West, N.; Chou, Y. M.; Nuyken, O. *Macromolecules* 2001,  
*34*, 1606.
- 36 Frankamp, B. L.; Uzun, O.; Ilhan, F.; Boal, A. K.; Rotello, V. M. *J.*  
*Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 892.
- 37 Ohno, K.; Hoh, K. M.; Tsuji, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* 2002,  
*35*, 8989.
- 38 Mandal, T. K.; Fleming, M. S.; Walt, D. R. *Nano Lett.* 2002, *2*, 3.
- 39 Kamata, K.; Lu, Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 2384.
- 40 He, J. A.; Valluzzi, R.; Yang, K.; Dolukhanyan, T.; Sung, C.; Kumar,  
J.; Tripathy, S. K. *Chem. Mater.* 1999, *11*, 3268.
- 41 Zhao, M.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* 1999, *11*, 3379.
- 42 Grohn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J.  
*Macromolecules*, 2000, *33*, 6042.
- 43 Zhou, Y.; Ma, C.; Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. A. *Chem. Lett.* 2002,  
*1170*.
- 44 Frankamp, B. L.; Boal, A. K.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002,  
*124*, 15146.
- 45 Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.;  
Kauppinen, E. I.; Tenhu, H. *Langmuir* 2003, *19*, 3499.
- 46 Krasteva, N.; Besnard, I.; Guse, B.; Bauer, R. E.; Mullen, K.; Yasuda,  
A.; Vossmeier, T. *Nano Lett.* 2002, *2*, 551.

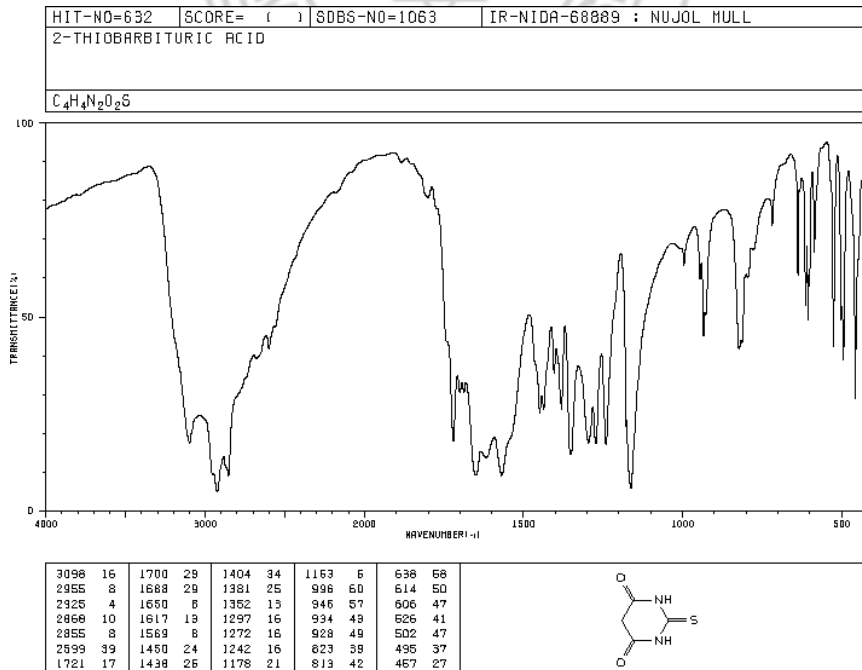
- 47 Gabriela Moroi. *Reactive & Functional Polymers*. 2008, 68, 268.
- 48 張景育，以陰離子聚合法合成含金之奈米複合材料(金奈米粒子/聚對甲基苯乙烯)，中正大學化學工程研究所碩士論文，2004年。
- 49 胡致維，以陰離子聚合法合成含有大小可控制之金奈米顆粒的聚苯乙烯高分子複合材料，中正大學化學工程研究所碩士論文，2006年。
- 50 黃宣銘，以陰離子聚合法製備具聚苯乙烯接枝之奈米金及奈米碳管/球複合材料，中正大學化學工程研究所碩士論文，2006年。
- 51 Nallicheri R. A. ; Rubner M. F. *Macromolecules*, 1990, 23, 1005.
- 52 Seymour R. W. ; Allegrizza, Jr A. E. ; Cooper S. L. ,1973 , 6, 6.
- 53 Nallicheri R. A. ; Rubner M. F. *Macromolecules*, 1991, 24, 517.



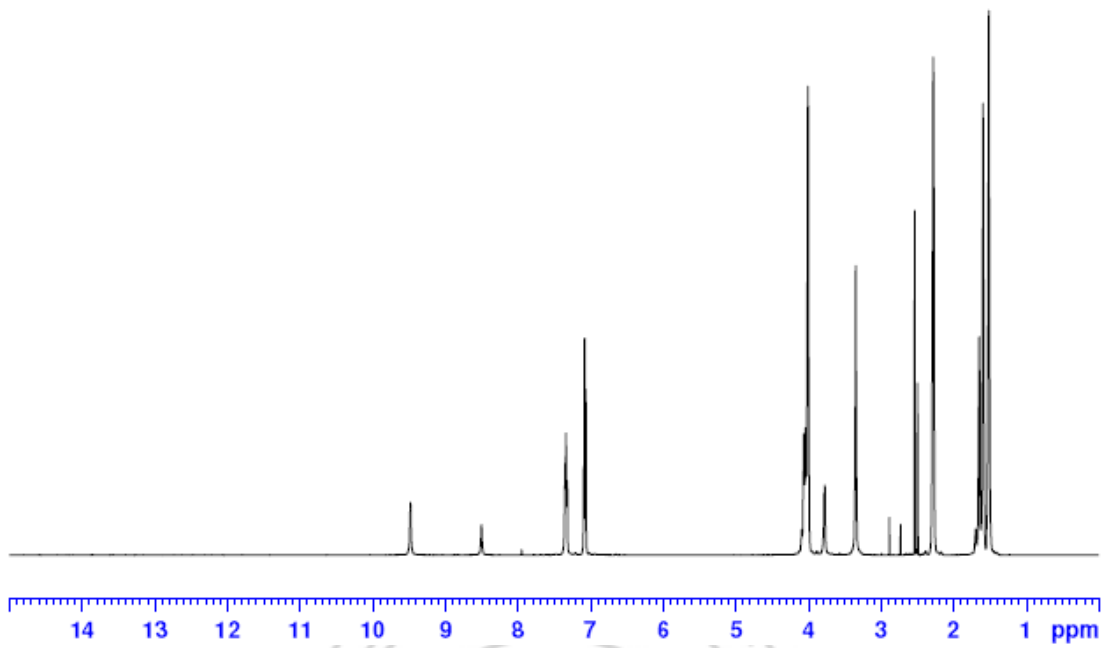
# 附錄



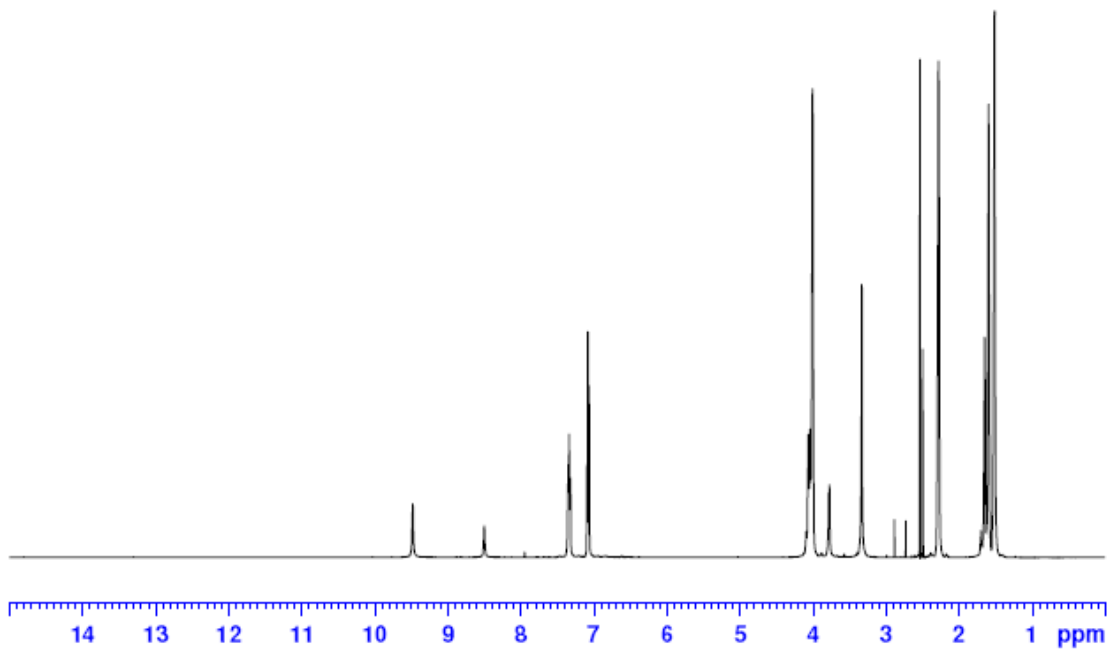
DAMP 之標準 IR 光譜圖



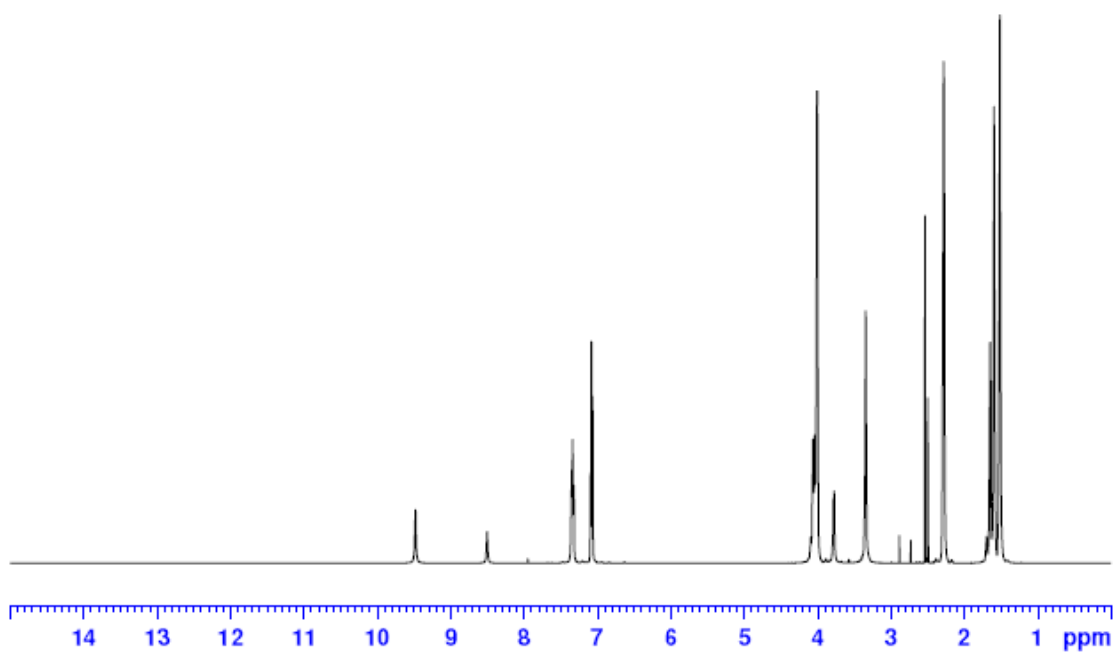
TBA 之標準 IR 光譜圖



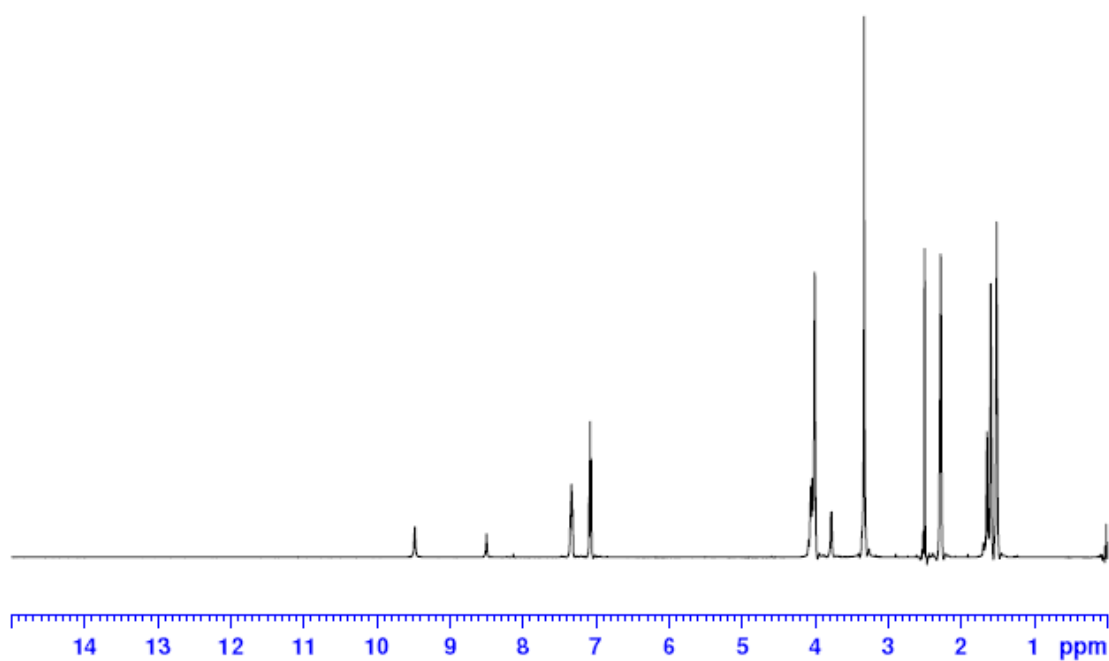
PaA1 之 NMR



PaA2 之 NMR

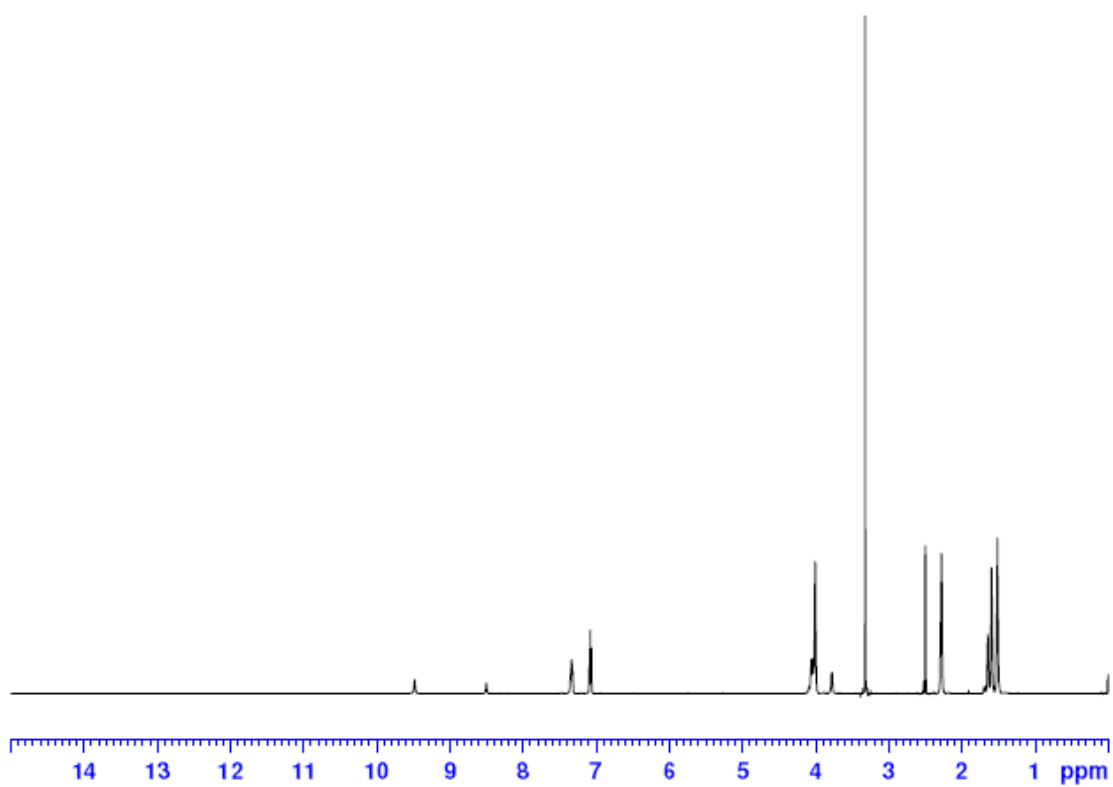


PaA3 之 NMR

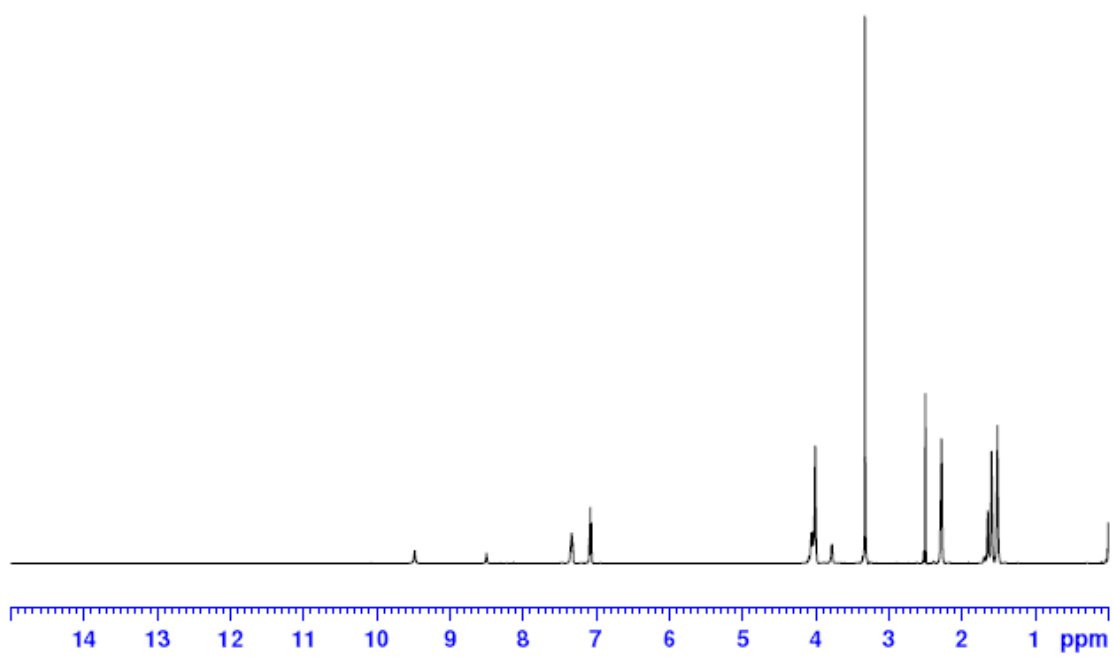


PoA1 之 NMR

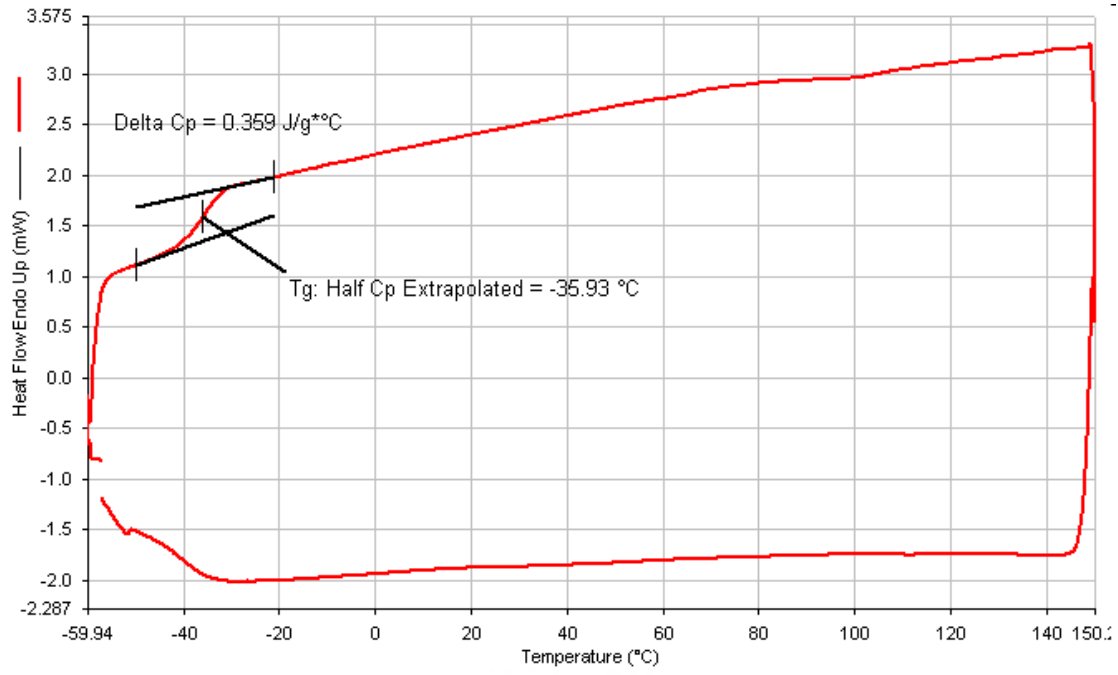




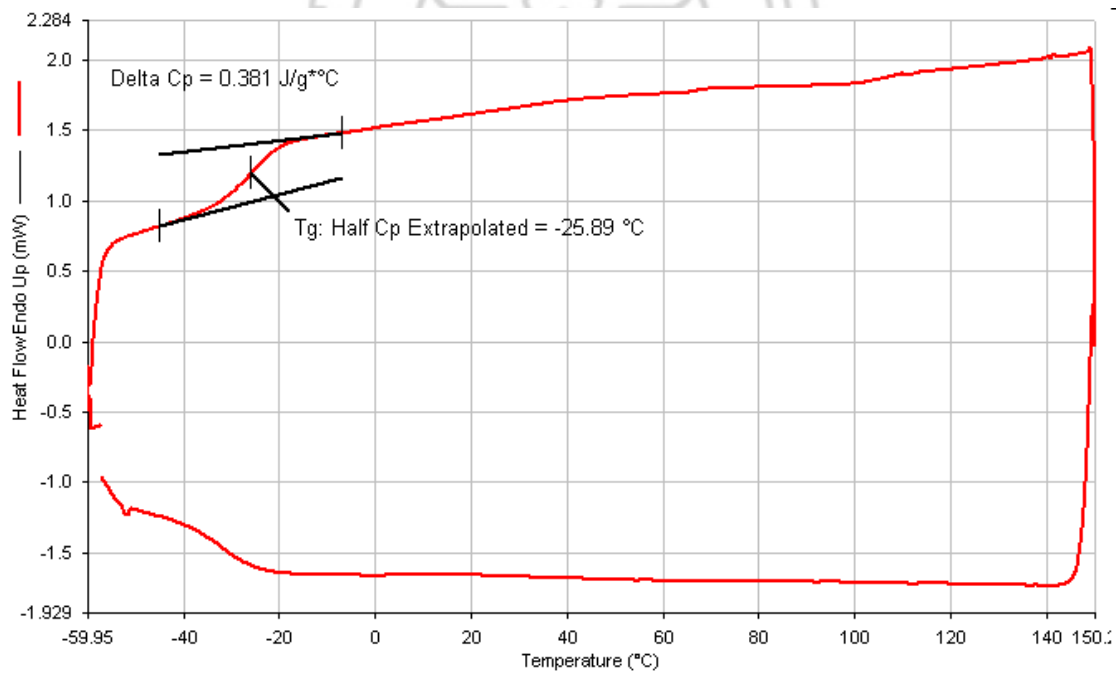
PoA2 之 NMR



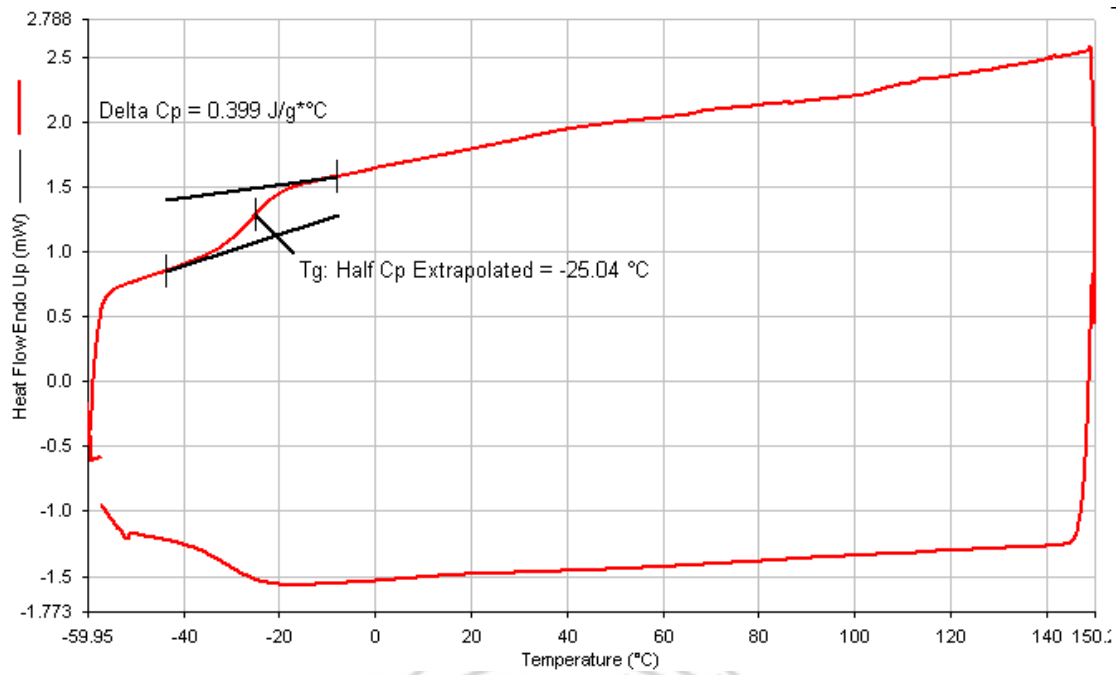
PoA3 之 NMR



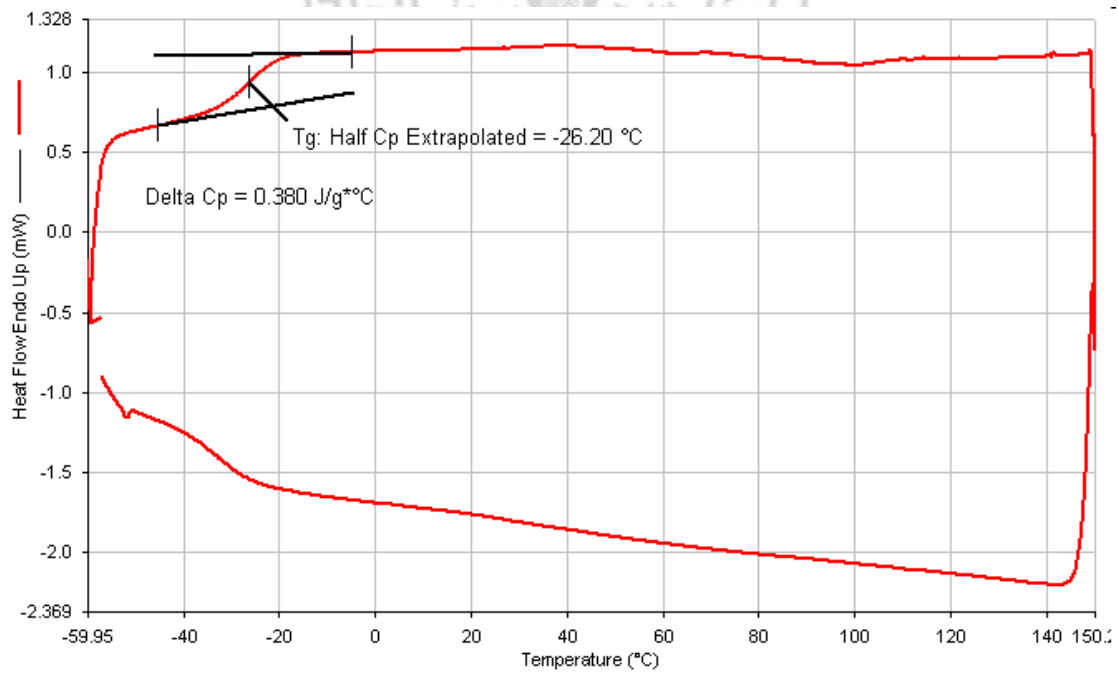
PUa 之 DSC



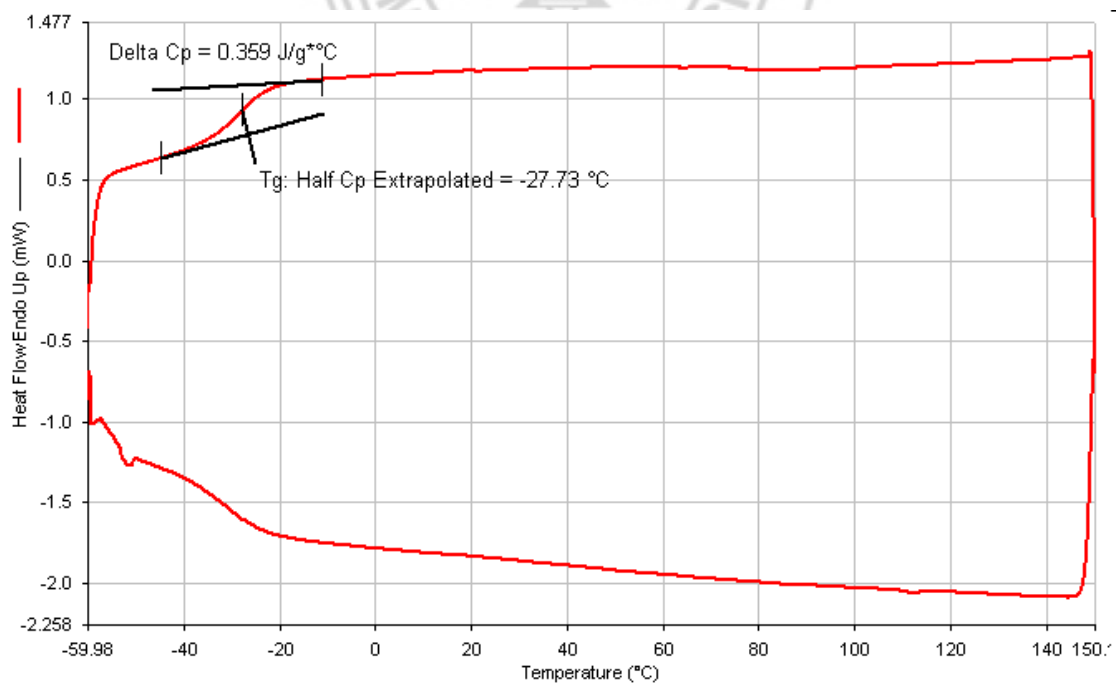
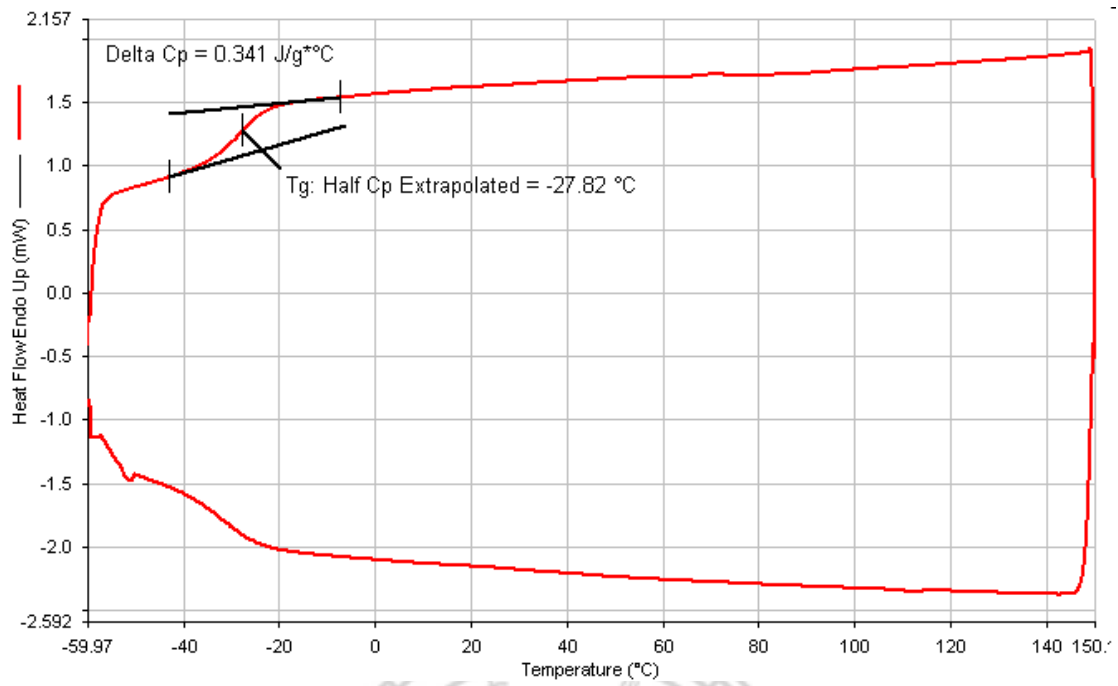
PaA1 之 DSC



PaA2 之 DSC



PaA3 之 DSC



PoA1 之 DSC

